

TOMO XII - NÚMERO 86-87

# CHEMIA

REVISTA DEL CENTRO ESTUDIANTES  
DEL DOCTORADO EN QUÍMICA



BUENOS AIRES - JUNIO 1942

**Dr. Reinaldo Vanossi**  
— Donación —



**Dr. Reinaldo Vanossi**

**INDUSTRIAS QUIMICAS ARGENTINAS "DUPERIAL"**

**Paseo Colón 285**

**BUENOS AIRES**



# C H E M I A

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: MAURICIO F. BÜHLER

Secretarios de Redacción: SIMON LAJMANOVICH y CAUPOLICAN PEREYRA

---

## En este número:

ISNARDI: *Walther Nernst.*

VANOSI: *La determinación de pH mediante el  
electrodo de vidrio.*

*Artifícios útiles para el laboratorio.*

## Centro Estudiantes del Doctorado en Química

---

### COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1942-1943

<i>Presidente</i> .....	JORGE I. FURTADO
<i>Vicepresidente</i> .....	FERNANDO A. ORTEGA
<i>Secretario</i> .....	CARLOS ALBERTO BADO
<i>Prosecretario</i> .....	EDUARDO ARABEHETY
<i>Tesorero</i> .....	ALBERTO LEIGUARDA
<i>Protesorero</i> .....	IRIS FAVA

### DELEGADOS

Por 5º año .....	JUAN A. MC. MILLAN
» 4º » .....	OSCAR BOUSO
» 3er. » .....	ILDEFONSO ALVAREZ
» 2º » .....	LUCIANO PÉREZ
» 1er. » .....	MASUB ESPER

### SUB-COMISIONES

<i>Biblioteca</i> .....	OSCAR RICHAUD
<i>Cultura</i> .....	MARIO V. TUBERT
<i>Apuntes</i> .....	MARIO CRIVELLI
<i>Fiestas</i> .....	ANTONIO MOSCOSO
<i>Rev. de canje</i> .....	OSCAR BOUSO
<i>Propaganda</i> .....	JORGE A. CAGNONI
<i>Delegado estudiantil</i> ....	ALBERTO CALDERWOOD
» a la F.U.B.A. ....	MANUEL FERNÁNDEZ LÓPEZ

Tesorería, Secretaría, Venta de Publicaciones, Biblioteca y demás actividades administrativas:

*Todos los días de 9 a 12 y de 16 a 20 hs.*



## WALTHER NERNST

---

A la edad de setenta y siete años —había nacido el 25 de junio de 1864— falleció en su retiro de campo Walther Nernst, que mereció en vida las más altas distinciones científicas y oficiales por su larga y fructífera labor de investigador.

Sus años de estudiante universitario, fueron de disipación borrascosa; todavía en 1914 cuando yo asistía al Instituto de Físico-Química de Berlín, que él dirigía, mis compañeros comentaban, en tono de suave reproche aunque con un dejo de envidia, la fama que conservaban en Göttingen algunas ruidosas incidencias del Nernst estudiante. Sin embargo, es posible que, como muchas otras veces, la fama superara a la realidad. Sólo dos años perdió Nernst en tales andanzas, y debió recuperarlos después muy rápidamente. Ya en 1887 era asistente de Ostwald; cuatro años después profesor extraordinario de físico-química en Göttingen; y en 1895, es decir a los treinta y un años de edad, era profesor titular de esa materia y director del Instituto recientemente creado. Su carrera universitaria fué, pues, particularmente rápida en un país donde la celeridad no es para ello la regla. Diez años después ocupaba su cargo de Berlín, que retuvo hasta 1922 en que pasó a presidir el Physikalisch-Technische Reichsanstalt, en la misma ciudad, desempeñando poco después la cátedra de física experimental de la universidad. Es fama que al advenimiento del nacionalsocialismo Nernst se negó a colaborar con él y se retiró de la vida activa radicándose en sus extensas posesiones rurales.

Sus producciones científicas pueden dividirse en tres grandes períodos. El primero comprende su actuación en Leipzig, junto a la trilogía Arrhenius, Ostwald y van't Hoff, entre los cuales era el más joven; y su actividad como profesor y director en Göttingen.

El segundo período —que fué aproximadamente de la misma duración— comprende los diez y siete años en que ejerció la dirección del Instituto de Físico-Química de Berlín.

Y finalmente el tercero, como presidente del Reichsanstalt y profesor de física experimental en la misma ciudad.

Los dos primeros períodos están totalmente ocupados por sus investigaciones en físico-química, correspondiendo al segundo los descubrimientos más importantes. En el tercer período volvió a la física pura, donde sus resultados no justificaron el cambio.

Como cultor de la físico-química —disciplina científica «nueva» en la época de su juventud— Nernst abordó fundamentalmente dos capítulos: la teoría de los electrólitos, que Arrhenius enunció precisamente el año que aquél pasaba a colaborar con él y con Ostwald en Leipzig; y las aplicaciones de la termodinámica a los fenómenos químicos, siguiendo el camino iniciado por van't Hoff.

En el primer capítulo sus contribuciones más importantes fueron: sus aplicaciones de la teoría al equilibrio de varios electrólitos (solubilidad), que es una prolongación de la teoría de la denominada ley de dilución de Ostwald; y su teoría osmótica de las pilas.

Esta última se propone explicar y calcular la diferencia de potencial que se produce en la superficie de contacto de un metal con una solución acuosa de sus sales. La idea directriz es la siguiente: Todos los sólidos poseen una determinada *tensión de solubilidad*, análoga a la tensión de vapor de un líquido, en virtud de la cual se disolverían hasta agotarse si una «fuerza» opuesta no impusiera un estado de equilibrio. Tal es, en el caso de *no* electrólitos, la presión osmótica; y el equilibrio de solubilidad se representa esquemáticamente:

(I) tensión de solubilidad = presión osmótica.

Pero en el caso de un electrodo metálico sumergido en agua, supone Nernst que se disuelve al estado de iones positivos; y



el electrodo queda entonces *negativamente* electrizado respecto de la solución, por lo cual actúan sobre los iones metálicos fuerzas eléctricas que los reintegrarían al electrodo si no actuara la tensión de solubilidad. Esta debe, además, equilibrar a la presión osmótica de los iones, y el estado de equilibrio se representa ahora (simbólicamente):

(II) tensión de sol. = presión osm. + fuerzas eléctricas.

El último término del segundo miembro es predominante, debido a la enorme carga de los iones (96 500 coulomb por equivalente gramo).

Si sumergimos el mismo metal en una solución de sus sales, puede suceder que la presión osmótica de los iones preexistentes sea mayor que la tensión de solubilidad. Iones metálicos de la solución se precipitarán entonces sobre el electrodo, que quedará positivamente electrizado respecto de aquélla, y las fuerzas eléctricas invierten su sentido, alcanzándose así el equilibrio. Este sería, según Nernst, el caso del cobre, en cualquiera de sus soluciones; el opuesto correspondería al cine, de tensión de solubilidad mayor que la presión osmótica iónica de todas las soluciones de sus sales.

Estas consideraciones no resisten un análisis medianamente severo. La «tensión de solubilidad» carece de sentido físico, mientras no se indique cómo podría medírsela, aunque fuera mediante un experimento ideal (mental). Si tal intentamos, en el caso de un no electrólito, llegamos a la siguiente *definición*: es la presión osmótica de la solución saturada (paralelismo con la tensión de volatilización o de evaporación); y entonces el esquema (I) de equilibrio sólo es la repetición de esta definición. En verdad la «tensión de solubilidad» de Nernst es una idea vaga, que sugiere una falsa imagen o espejismo mental; otra de tantas «tendencias», de las que aparecen y desaparecen sucesivamente en la físico-química. Además se funda en una concepción estática del equilibrio físico-químico, que se había mostrado infecunda y errónea en el problema de la afinidad. La concepción del equilibrio físico-químico como resultante de «fuerzas» opuestas es puramente antropomórfica —lo que explica su persistencia— pero carece de toda base experimental y los hechos la contradicen.



No obstante la imprecisión e inseguridad de estos conceptos básicos, el desarrollo de la teoría que hizo Nernst aplicando recursos muy elementales y las leyes de la presión osmótica y de la termodinámica, lo condujeron a fórmulas útiles, aproximadamente comprobadas por la experiencia, especialmente en las denominadas pilas de concentración; desarrollos que por otra parte no requieren aquellas interpretaciones intuitivas, porque la « tensión de solubilidad » aparece en ellos sólo como una constante de integración. Y el éxito se explica; porque la teoría contenía una idea original que se ha mostrado particularmente fecunda, a saber: la disolución de un metal al estado *iónico* y la presencia consiguiente de fuerzas eléctricas entre el electrodo y los iones de la solución.

Este ejemplo nos muestra un aspecto característico del espíritu científico de Nernst, carente en general del rigor y precisión que tanto admiramos en algunos grandes físicos, pero dotado de una maravillosa intuición científica, que le permitía suplir aquel rigor y evitar los escollos que su falta hubiera podido oponerle. Sus recursos teóricos, especialmente matemáticos, eran limitados; pero sabía usarlos con sorprendente eficacia. No era un experimentador cuidadoso y preciso; pero poseía una imaginación fecunda en recursos experimentales que le permitía idear los dispositivos adecuados para dilucidar cada problema. Su adaptación del puente de Wheatstone a la medición de capacidades y su aplicación a la determinación de constantes dieléctricas de los líquidos; sus métodos para determinar calores específicos a muy bajas y muy altas temperaturas; su simplificación del método de Hittorf para determinar números de transporte; su microbalanza, y tantos otros dispositivos y métodos experimentales realizados en su laboratorio, son buenas pruebas de ello. A menudo sus desarrollos teóricos eran objetables; pero sus conclusiones eran correctas y verdaderas. Era siempre su intuición científica —esta rara cualidad indefinible— su seguro piloto. Por eso, algunos físicos, experimentadores muy eminentes que carecen no obstante de ella y prefieren el camino más seguro pero más largo y menos fecundo de las comprobaciones estrictas y sucesivas, han llegado a calificar de « pálpitos » a los grandes hallazgos de Nernst.



El tercer principio de la termodinámica es sin duda su más grande descubrimiento científico, y le asegura la inmortalidad. También en este caso la intuición fué su guía. Dos «leyes», ya anticuadas en la época en que lo enunció, lo habían precedido: La «ley» de Kopp, que afirmaba que los calores molares de los compuestos cristalizados son iguales a las sumas de los calores atómicos de los elementos constitutivos, en el mismo estado; y el «principio de Berthelot», según el cual todo sistema químico evoluciona exotérmicamente. Aquella «ley» es sólo gróseramente aproximada; este «principio» es falso, pues son innumerables sus excepciones, aunque mucho más numerosos los casos en que se cumple, si se trata de sistemas condensados.

Según demostró vant'Hoff, fundándose en el segundo principio de la termodinámica, todo sistema evoluciona a temperatura constante en el sentido en que pueda obtenerse de él un trabajo útil *positivo*. Este trabajo  $A$  está vinculado con el calor de reacción  $W$  por la conocida ecuación de Helmholtz:

$$A = W + T \frac{\partial A}{\partial T}, \quad [1]$$

donde la derivada se supone a volumen o a presión constante, según las condiciones impuestas al sistema.

El principio de Berthelot exigiría, según la deducción de vant'Hoff, que el último término de la fórmula fuera nulo, lo cual sucedería si  $T$  tiende a cero, a condición de que la derivada  $\partial A / \partial T$  no tendiera simultáneamente a infinito (es decir, que la tangente en el origen de la curva de  $A$  en función de  $T$  no fuera vertical). Nernst tuvo la intuición de que tal no podía suceder en los sistemas condensados; y que por lo tanto, para estos sistemas, el «principio de Berthelot» sería exacto hacia el cero absoluto. Esto explicaría su validez en tan gran número de casos, porque el último término de la fórmula [1] es generalmente pequeño (en valor absoluto) respecto de los calores de reacción, de modo que  $A$  es positivo si lo es  $W$  (reacción exotérmica). Pero, además, en tal caso sería también exacta al cero absoluto la «ley» de Kopp. En efecto,  $A$  es la diferencia de las energías libres (o de los po-

tenciales termodinámicos, según el caso) de los reactivos y de los productos de reacción

$$A = F_r - F_p \quad \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial F_r}{\partial T} - \frac{\partial F_p}{\partial T}; \quad [2]$$

y las derivadas que figuran en esta última fórmula son las respectivas entropías, cambiadas de signo:

$$\frac{\partial A}{\partial T} = S_p - S_r. \quad [3]$$

La hipótesis de Nernst traería como consecuencia

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_p - S_r) = \text{finito}$$

Pero en la expresión de la diferencia figura la integral de los calores molares respectivos divididos por la temperatura absoluta:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Sigma C_p - \Sigma C_r}{T} dT; \quad [4]$$

y para que esta integral converja, cuando  $T \rightarrow 0$ , es necesario (aunque no suficiente) que el numerador del integrando tienda a cero. Esta es precisamente la ley de Kopp (que sería así válida al cero absoluto) si aplicamos las consideraciones que preceden a la reacción de síntesis de un compuesto sólido.

Vemos así, que de dos afirmaciones, una de ellas sólo aproximada y la otra falsa, la intuición de Nernst extrajo los fundamentos de un gran principio científico, a saber: que la derivada  $\partial A / \partial T$  no podía tender a infinito cuando  $T \rightarrow 0$ .

Pero esto no es suficiente para extraer otras conclusiones útiles, ni en particular para resolver el problema que Nernst se había propuesto, a saber: prever equilibrios químicos, y en caso contrario el sentido posible de evolución de un sistema, *a partir de datos calorimétricos*. Lo que precede sólo permitiría resolver el problema *al cero absoluto*, aplicando allí el principio de Berthelot. Para extender la solución es neces-



rio integrar la ecuación [1], supuesta conocida la curva de  $W$  en función de  $T$ . En la integral respectiva figura una constante de integración, cuyo significado, según la misma ecuación, es el valor de  $\partial A/\partial T$  al cero absoluto. No basta, pues, saber que tiende a un límite finito; es necesario conocer su valor. Nernst supuso que éste era nulo (es decir, que la tangente en el origen a la curva es horizontal); y este supuesto agota el contenido del tercer principio en su forma originaria.

Este enuncia, como se ve, propiedades de ciertas funciones termodinámicas al cero absoluto; su aplicación exigirá, en general, integraciones de los datos calorimétricos, especialmente calores específicos, desde el cero absoluto, y planteó por lo tanto la necesidad de las determinaciones respectivas a muy bajas temperaturas. Los datos hasta ahora conocidos no son tan numerosos ni suficientemente precisos para extraer una conclusión definitiva acerca del tercer principio de la termodinámica; pero en conjunto corroboran todas las previsiones de éste.

Como todo gran intuitivo, Nernst poseía aptitudes particularmente eficaces para abordar problemas prácticos. La realización de la lámpara que lleva su nombre lo prueba. Posiblemente fué inducido a hacerla por sus estudios de electroquímica, pues el filamento de Nernst es una solución sólida electrolítica. Su conductividad eléctrica prácticamente nula a la temperatura ambiente crece rápidamente con la temperatura. Ello planteaba dos problemas: conseguir el encendido de la lámpara, no siendo conductor el filamento a bajas temperaturas; e impedir que el aumento de conductividad originara luego su fusión; y ambos debían ser resueltos con medios relativamente simples, para no encarecer inconvenientemente el artefacto. Nernst instaló, en paralelo, una pequeña estufa eléctrica en las proximidades del filamento, con un interruptor magnético que cortaba la corriente de calefacción al iluminarse aquél; así resolvió el primer problema. Para el segundo, instaló en serie una resistencia de hierro en atmósfera de hidrógeno, cuyo aumento rápido de resistencia a partir de una cierta temperatura balanceaba el aumento de conductividad del filamento, conduciéndolo a un régimen estacionario.

Era Nernst de baja estatura, « boca de pez », ojos pequeños y brillantes detrás de los lentes, movimientos inelegantes y

medianamente cuidadoso de su indumentaria. Las modalidades de su carácter suscitaban los juicios más opuestos de sus colaboradores y alumnos. Einstein le profesaba particular cariño, «aunque sonriendo a veces afablemente de su vanidad de niño y su auto-complacencia»... «Lo que lo distinguía de casi todos sus compañeros compatriotas era su notable carencia de prejuicios. No era ni un nacionalista ni un militarista. Juzgaba las cosas y las gentes casi exclusivamente por su éxito directo y no por un ideal social o ético». Millikan, que fué su alumno, expresa juicios muy diversos: «En el caso de Nernst la objetividad de la ciencia progresó poco en contra de los intensos prejuicios del prusiano. Políticamente siguió siendo un prusiano de prusianos; una extraña mezcla de las virtudes y de los vicios de su raza».

Durante mi permanencia en su laboratorio, que se prolongó muchos meses, pude observar —no sin cierto asombro— que frecuentemente no conquistaba el afecto de sus alumnos. Los cuatro argentinos que allí trabajábamos en 1914 conservamos de él, sin embargo, un recuerdo afectuoso. Cuando la pasada guerra, su preocupación por nuestra situación personal, al quedar incomunicados de nuestra patria, excedió en mucho de lo que normalmente puede esperarse de un profesor hacia sus discípulos. Yo no sé si esto forma parte de las virtudes y prejuicios de su raza; pero si así fuera, la impresión de Millikan no diferiría mucho del juicio cariñoso de Einstein —quien no puede ser sospechado de prusianismo— al cual yo me adhiero complacido.



Reinaldo Vanossi

# LA DETERMINACION DE pH MEDIANTE EL ELECTRODO DE VIDRIO

## I. EL ELECTRODO DE VIDRIO

Introducción.

La composición del vidrio y su influencia en el comportamiento como electrodo.

Características del electrodo de vidrio.

Teoría del electrodo de vidrio.

Origen de los potenciales de una pila en electrodo de vidrio.

Dedución de la f. e. m.

Estudio experimental del funcionamiento del electrodo de vidrio.

Preparación y tipos de electrodos de vidrio.

Tratamiento del electrodo de vidrio.

## II. LA PILA EN SU ASPECTO EXPERIMENTAL

Electrodos de referencia.

Formación de la pila y detalles para la medición de la f. e. m.

Causas de error.

Otros modos de formación de la pila.

Potencial de asimetría.

Aislación entre los polos de la pila.

Resistencia del electrodo de vidrio.

Potenciales de difusión o de contactos líquidos.

### III. APARATOS PARA LA MEDICION DE LA F. E. M.

Método potenciométrico.

Electrómetros.

Válvulas electrónicas.

Triodos electrómetros.

Potenciómetro "calibrado".

### IV. CRITERIO GENERAL DE UTILIZACION

Límites de pH en que el electrodo es aplicable.

Consideraciones respecto al valor del electrodo como indicador de pH.

Aproximación de los datos obtenidos.

Casos particulares de aplicación.



## I. — EL ELECTRODO DE VIDRIO

**Introducción.**— La determinación de pH por medios electrométricos, se funda en la medición del potencial que es capaz de adquirir un electrodo adecuado, sumergido en la solución cuya concentración (actividad) en ion  $H^+$  se desea conocer. Electrodo adecuado es aquel cuyos potenciales son una función definida del pH. El electrodo fundamental es el llamado « de hidrógeno », que responde a la relación:  $E = f \log (H^+)$ ; en la cual  $E$ , es el potencial del electrodo, constituido por una superficie de platino (platinado), saturado de gas  $H_2$ ;  $f$ , el valor  $RT/nF$  (multiplicado por el factor para operar con log decimales) y donde los símbolos tienen el significado común termodinámico, siendo, en este caso,  $n = 1$ ; y  $(H^+)$  representa, convencionalmente, la actividad del  $H^+$  de la solución en que se sumerge el electrodo. Otros tipos de electrodos empleados prácticamente son el de quinhidrona y el de antimonio; aunque algunos más, fundados en sistemas redox de sustancias orgánicas o en sistemas metálicos, han sido propuestos, sin que se hayan generalizado; de los electrodos de hidrógeno y quinhidrona me he ocupado en esta misma Revista con anterioridad. Ahora me referiré al llamado « electrodo de vidrio » que en el último decenio ha adquirido tanta importancia como que ha desplazado, en numerosos casos, a los demás, para las mediciones que se realizan comúnmente en los laboratorios.

El fundamento experimental es simple y consiste en que la superficie del vidrio sódico-cálcico adquiere en contacto con una solución acuosa, un potencial que depende del pH, dentro de ciertos límites, casi exactamente como para el caso del electrodo de hidrógeno. Naturalmente, para llegar a la posibilidad de medición de este potencial es necesario construir una pila, de la cual los dos « medio elementos » serán 1) una solución acuosa en contacto con una cara de la lámina de vidrio y 2) otra solución acuosa en contacto con la cara opuesta de la misma lámina. El medio más simple para preparar el electrodo consiste en soplar en el extremo de un tubo de vidrio común una ampolla delgada de vidrio especial, y en esta forma se puede llenar la ampolla con un líquido y sumergirla en otro líquido. Si las actividades del ion  $H^+$  son iguales en las dos soluciones, los potenciales de las dos caras del vidrio tendrán el mismo valor (en rigor, generalmente se produce un pequeño potencial de « asimetría »); en caso contrario, se producirán potenciales diferentes, que se traducen en potenciales de signo contrario en las respectivas soluciones de contacto y cuya diferencia se puede medir valiéndonos de dos electrodos auxiliares, por ejemplo de calomel, que se ponen en contacto electrolítico con las soluciones interior y exterior (figura 1). La f. e. m. resultante depende exclusivamente de los potenciales de las dos superficies del vidrio, puesto que los dos electrodos auxiliares, de potenciales idénticos, se anulan recíprocamente (salvo la pequeña diferencia que puede producirse entre los potenciales de difusión). Los valores de esas f. e. m., para distintos valores de  $(H^+)$  de una de las soluciones, manteniéndose constante a la otra, están de acuerdo con lo que sucedería si imaginásemos que se sustituyesen las dos caras del vidrio por dos electrodos de hidrógeno (dentro de las limitaciones propias del electrodo de vidrio, que luego se indicarán). Otro sistema posible para formar una pila a base de electrodo de vidrio, está indicado en la figura 2.

El primer dato publicado referente a los distintos potenciales que adquieren las dos caras del vidrio cuando se encuentran en contacto con soluciones de distinta acidez, se debe a Cremer <sup>(34)</sup>, quien operó en 1906 con distintas diluciones de  $H_2SO_4$ , estu-



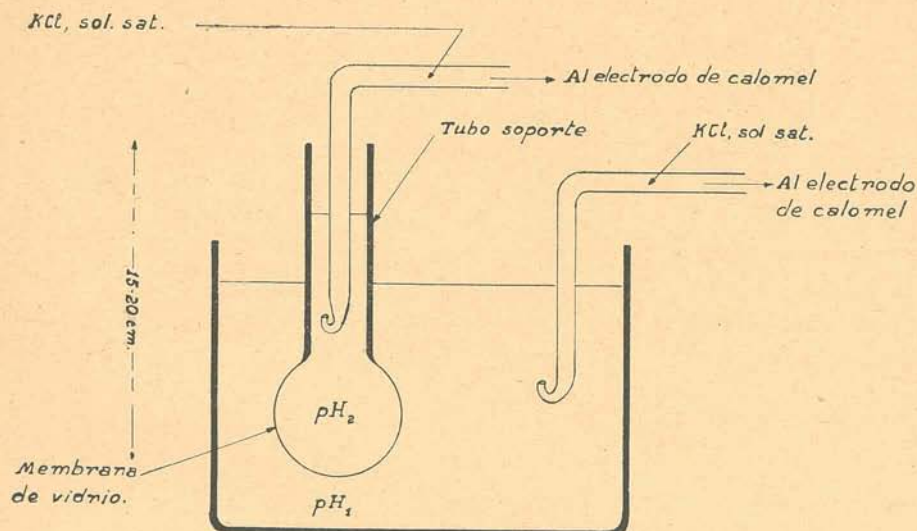


FIG. 1.—Pila formada por un electrodo de vidrio tipo Haber y Klemenziewicz y dos electrodos de calomel.

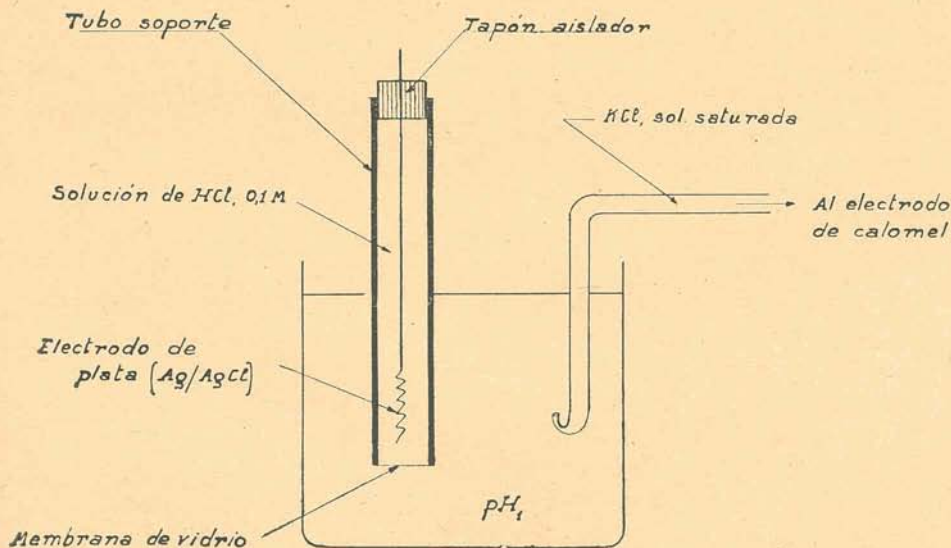


FIG. 2.—Pila formada con un electrodo de vidrio tipo Me Innes y Dole, un electrodo interior de  $Ag/AgCl$  y otro exterior de calomel.

diando las propiedades electromotrices de los tejidos, pero sin detenerse más en el fenómeno. En 1909, Haber y Klemensiewicz<sup>(95)</sup> realizan el primer estudio sistemático parcial, descubriendo que el comportamiento del electrodo de vidrio es casi idéntico al de hidrógeno, empleando ampollas (que a pesar de haber sido también empleadas por Cremer, se acostumbra llamarlas hoy día con los nombres de aquéllos, o simplemente como de Haber) de vidrio de Turingia, de bajo punto de fusión; encontraron también que el vidrio Jena no respondía a esas características.

En 1914 Borelius<sup>(14)</sup> confirmó este comportamiento del vidrio y, posteriormente, se publicaron algunos estudios aislados referentes al aprovechamiento del electrodo<sup>(79)</sup> para hacer determinaciones de pH; pero si bien se hacía notar que no actuaban sobre el mismo los sistemas redox, que afectan a los otros tipos de electrodos, aparecían algunas irregularidades a pH altos y en presencia de algunas sales. En realidad sólo en 1930 comienza la verdadera era del electrodo de vidrio, con la publicación de McInnes y Dole<sup>(157)</sup> referente a un estudio muy completo de la composición del vidrio en relación a su funcionamiento como electrodo, para mediciones de pH. Hughes<sup>(124, 125)</sup>, con anterioridad, ya había aconsejado, sobre la base del análisis de vidrios del comercio, una determinada composición del vidrio para tener resultados convenientes ( $\text{SiO}_2$ , 72 %;  $\text{CaO}$ , 8 %;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 20 %); y también Elder y Wright<sup>(66, 67)</sup> concordaron con el anterior. Pero el estudio de McInnes y Dole, favoreció la confianza y la divulgación del empleo del vidrio como electrodo, pues ellos mismos prepararon una serie de vidrios y estudiaron sus propiedades.

Entre otros precursores merecen citarse Brown<sup>(18)</sup> y Kerridge<sup>(135, 136)</sup>.

**La composición del vidrio y su influencia en el comportamiento como electrodo.** — La composición más conveniente es la indicada en el estudio de McInnes y Dole<sup>(157)</sup>:  $\text{SiO}_2$ , 72 %;  $\text{CaO}$ , 8 %;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 22 %, bastante próxima a la aconsejada por Hughes. Según aquellos autores, se prepara el vidrio (técnica que he seguido con buen resultado), agregan-



do, por pequeñas porciones, la mezcla bien uniforme y pulverizada de sílice y los respectivos carbonatos, a un crisol calentado en un horno a unos  $1400^{\circ}\text{C}$  (así se evita que el desprendimiento de gas pueda hacer sobrepasar la masa fundida de los bordes del crisol); se continúa el calentamiento a  $1200\text{--}1400^{\circ}$ , durante 1 hora, de modo que se eliminen las burbujas de la masa; se deja enfriar, primero lentamente, y luego bruscamente en agua, de modo que la masa se resquebraja, pudiendo entonces tomarse los trocitos para preparar las láminas-eléctrodos. El vidrio en cuestión es el que en el comercio se conoce con la designación Corning 015 (The Corning Glass Works, Corning, N. Y.) y se presenta en tubos; de los cuales, por el calor, se estirará una pequeña porción para aplicarla a la extremidad de un trozo de tubo de vidrio y así, por soplado, producirá una ampolla de paredes delgadas. No siempre el indicado vidrio comercial acusa un comportamiento bien uniforme, probablemente debido a su tratamiento térmico. Pequeñas cantidades de impurezas parecen no tener una marcada influencia; en todo caso conviene eliminar causas de irregularidades trabajando con drogas puras. En cuanto a las cantidades de los componentes, según McInnes y Longworth (<sup>157a</sup>), variaciones de hasta 0.5 % no afectan la conducta del vidrio. En la bibliografía se mencionan otros tipos de vidrio para su aplicación como eléctrodos: Dixon (inglés) (<sup>123</sup>, <sup>213a</sup>) de composición parecida al Corning 015; y de Schott y Gen. (Jena) de baja resistencia eléctrica (<sup>1b</sup>, <sup>213</sup>, <sup>216</sup>). Vidrios de baja resistencia eléctrica parecen dar resultados discutibles (<sup>137b</sup>, <sup>137c</sup>, <sup>220a</sup>, <sup>220b</sup>).

Los vidrios borosilicatados (Pyrex, etc.) no responden regularmente a las actividades del ion hidrógeno, y más bien los vidrios con boro, aluminio (<sup>18</sup>, <sup>145</sup>, <sup>179a</sup>, <sup>179b</sup>) y otros metales (óxidos) parece que actúan mejor como electrodo de sodio que de hidrógeno, dentro de ciertos límites de pH. El mismo vidrio de McInnes y Dole, a pH altos, comienza a actuar como electrodo de sodio, siendo relativamente insensible a variaciones de pH; por otra parte la introducción de litio conduce a resultados discutibles, en lo que respecta a que el vidrio actuaría mejor como electrodo de hidrógeno a pH altos (<sup>82</sup>, <sup>157</sup>, <sup>226</sup>). La sustitución del calcio por magnesio parece no



afectar al comportamiento del vidrio normal (<sup>190</sup>); pero, por otra parte, el zinc le da cierto carácter de electrodo de zinc y análogamente, la adsorción de plata por la superficie del vidrio lo transforma en electrodo de plata (<sup>19</sup>, <sup>119</sup>, <sup>214</sup>). También se han estudiado vidrios con plomo, litio, potasio, etc. (<sup>73</sup>, <sup>146</sup>, <sup>179c</sup>). Sokolov y Passinsky (<sup>226</sup>) opinan que la producción de potenciales en el vidrio, por la acción de los iones disueltos, dependen también del volumen del ion anhidro y del número atómico. Ultimamente, Lengyel y Vineze (<sup>145a</sup>) dicen que los vidrios sin  $B_2O_3$  ni  $Al_2O_3$  funcionan bien entre pH 0 a 9, independientemente de los demás cationes existentes en la solución; pero con 10 % de  $B_2O_3$  o  $Al_2O_3$ , pierden su actividad respecto de los  $H^+$  y en cambio la adquieren frente a los  $Na^+$ .

En resumen, de acuerdo con lo que se ha publicado hasta ahora, el vidrio de McInnes y Dole es el que mejor responde, dentro de temperaturas y pH no altos. Comercialmente están apareciendo electrodos de vidrio que, se dice, responden más allá de los límites de temperatura y pH que corresponden al standard. Si es así, deberá intervenir en su preparación, no sólo la composición química, sino el método de tratamiento térmico y, quizá, hasta algún tratamiento de la superficie. Naturalmente que, no siendo vidrios consagrados por la experiencia general, su uso deberá respaldarse con los ensayos previos de cada operador; debiendo tenerse en cuenta que, de los estudios realizados hasta ahora, surge la evidencia de que según la naturaleza del vidrio (y de su superficie en particular) fácilmente pueden producirse potenciales mixtos, es decir, derivados de la acción de más de un ion. En todo caso, debe esperarse que en el futuro se descubran sustancias que funcionen como electrodo de hidrógeno, dentro de las características fundamentales del vidrio, es decir que su acción no se funde en un proceso redox, (y de ahí su gran utilidad), pero con mayor amplitud de aplicación. Desde otro punto de vista debe mencionarse que, por ejemplo, el cuarzo (<sup>19</sup>), (<sup>144a</sup>) y la parafina (<sup>13</sup>), empleados como electrodos, dan potenciales, aunque no responden a la actividad del  $H^+$ . Esto y lo dicho anteriormente permite esperar que en el futuro se descubran electrodos que respondan sensiblemente y específi-



camente a otros iones, p. ej. como lo dice Haugaard <sup>(107)</sup>, para Na, Ca, K, eligiendo vidrios o sustancias del tipo permutita.

**Características del electrodo de vidrio.** — Aparte del ya indicado trabajo de Haber y Klemensiewicz, en los estudios previos, deben mencionarse como contribuciones concretas al estudio de algunas características del funcionamiento del vidrio a las publicaciones mencionadas de Hughes, quien le atribuye una aproximada identidad con el electrodo de hidrógeno a pH inferior a 11 (pero con la propiedad favorable de que no es sensible a sistemas redox coexistentes en la solución); y Brown <sup>(18)</sup>, que encuentra un límite favorable hasta pH 10, confirmando también la insensibilidad a los redox. En el trabajo de Mac Innes y Dole <sup>(157)</sup> se establecen condiciones experimentales de estricto valor comparativo, respecto del electrodo de hidrógeno; lo que les lleva a la conclusión de que el vidrio standard funciona correctamente hasta un pH de 9.2, cuando la concentración de ion  $\text{Na}^+$  es de 0.1 molar y cerca de 8, cuando ella es de 5.4 M. El aparato consiste (figura 3)

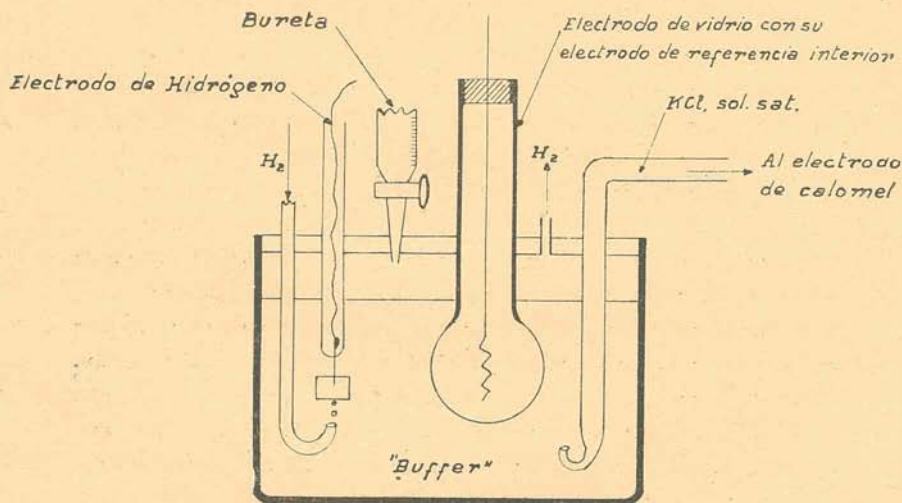


FIG. 3. — Disposición para comparar el electrodo de vidrio con el de hidrógeno: En recipiente cerrado, saturado de  $\text{H}_2$ , se encuentra la solución cuyo pH cambiará mediante agregados de ácido contenido en la bureta; los electrodos de hidrógeno y vidrio y el puente electrolítico del electrodo de calomel, permitirán hacer las mediciones de f. e. m. de las pilas « E. hidrógeno-E. calomel », « E. vidrio-E. calomel » o « E. hidrógeno-E. vidrio ».

en un recipiente por donde pasa el  $H_2$  que satura a la solución « bufer » (borato), en la que se sumerge un electrodo de platino platinado (electrodo de comparación), un electrodo de vidrio y el puente electrolítico correspondiente al electrodo de calomel (referencia). Este procedimiento evita errores derivados del potencial de difusión, de temperatura y de pequeñas diferencias en la composición de las soluciones.

Posteriormente, y hasta la fecha, se han publicado numerosos trabajos relativos a la teoría y a las aplicaciones del electrodo de vidrio. Del conjunto de datos, resultan las siguientes características fundamentales: 1) Es el único electrodo que permite determinaciones de pH en soluciones que contengan sistemas redox; 2) no le afectan sustancias coloreadas o en suspensión o coloidales o gases disueltos o sustancias orgánicas, siempre que la « actividad » del agua no disminuya apreciablemente, es decir, que debe conservarse aproximadamente con el valor que ella tiene en soluciones diluídas (aunque para obtener datos de valor comparativo, esta condición no es indispensable); 3) no le afecta los iones en general, en solución diluída, salvo el fluor y los álcalis y alcalinos térreos (sobre todo el sodio, a pH y temperaturas altos); tampoco afectan los iones de elementos más nobles que el hidrógeno, dentro de ciertos límites de concentración; 4) puede aplicarse a líquidos de tan pequeña capacidad buffer como puede ser el agua destilada común, bastando en estos casos operar por el método del « líquido corriente »; 5) para la operación, no se altera la composición del líquido con agregados (p. ej. quinhidrona) o pasaje de corriente gaseosa (hidrógeno); ni el líquido mismo altera por « envenenamiento », al electrodo (excepción hecha de la posibilidad de ataque del vidrio por el fluor o de la posible intervención de « potenciales mixtos »); 6) su duración es muy larga, como que después de varios años de uso de un mismo electrodo, apenas acusa pequeñas diferencias en su comportamiento (siempre que no se lo emplee en soluciones de composición incompatible).

El conjunto indicado de beneficios le da, a este electrodo, el carácter de elemento fundamental del trabajo y así es que, mediante su aplicación, se pueden realizar determinaciones de pH que anteriormente eran impracticables. Sus posibilidades



de empleo están, sin embargo, impedidas o limitadas para los casos de pH inferiores a 1 o superiores a 8 ó 9 y temperaturas superiores a 30° C (o hasta 50°), sin que puedan darse límites precisos, debido a la influencia de la composición de la solución.

Aparte de este inconveniente, que es el más importante, existen algunas otras limitaciones que se mencionarán al hacer referencia a las aplicaciones.

En otro orden de ideas, el electrodo de vidrio presenta inconvenientes de carácter operatorio que, en conjunto, sólo pueden significar una menor simplicidad que el electrodo de quinhidrona, con toda la sencillez que es propia de este electrodo (sin contar el de antimonio — u otros electrodos metálicos — que son algo irregulares y de aplicación restringida). En este sentido, deben mencionarse: 1) la fragilidad del electrodo de vidrio, que implica gasto no despreciable de reposición (si debe adquirirse en el comercio) o la necesidad de poseer reserva del vidrio standard y habilidad para construir uno mismo los electrodos (tarea fácil después de algunos ensayos); 2) necesidad de conservar siempre el electrodo en agua; si llega a secarse (en sus superficies interior o exterior), es necesario, como es el caso para electrodos nuevos, sumergirlo en agua horas o días antes del empleo; 3) necesidad de establecer la curva de potenciales que da cada electrodo, en función de los pH de una serie de «buffer», curva que debe construirse, más o menos completamente, antes de cada serie de mediciones; esto es tanto más necesario cuanto que operando con líquidos de composición variable, siempre es probable una alteración pasajera (a veces definitiva) de la superficie del vidrio y, por lo tanto, de su comportamiento. Esta alteración puede manifestarse con irregularidades en la curva o en cierto desplazamiento, debido a variación del potencial de asimetría; 4) la alta resistencia que tiene la pila con electrodo de vidrio, obliga a emplear un galvanómetro, en el circuito potenciométrico, que posea muy alta sensibilidad y, por lo tanto, de manejo delicado; o un electrómetro electros-tático, o un electrómetro a válvula. Este último, con su manejo simple, es el tipo más empleado y, evidentemente, su vulgarización (ya sea de los que existen en el comercio o cons-



truído por uno mismo), ha contribuído de modo notable a facilitar el empleo del electrodo de vidrio.

**Teoría del electrodo de vidrio.** — De las varias opiniones referentes a las causas posibles de la producción de potenciales en la superficie del vidrio sólo dos pueden considerarse más aceptables, la que considera al vidrio en su comportamiento como membrana semipermeable y la que acepta que en la interfase vidrio-solución se producen fenómenos de transferencia iónica. En el primer caso, se supone que el agua se disuelve en la capa superficial del vidrio, con los iones hidrógeno y oxhidrilo que aquélla engendra por disociación; de éstos, sólo el hidrógeno puede moverse a través del vidrio, de modo que se constituye una membrana semipermeable. El potencial se origina en el equilibrio, que depende de la actividad de los iones hidrógeno de la solución y la de la superficie del vidrio, y como esta última es constante, aquel potencial será función de la primera, en la forma de la ecuación de los potenciales, de Nernst.

La teoría de la transferencia admite que se producen potenciales independientes en cada lado de la membrana de vidrio (<sup>49</sup>), según se deduce de las mediciones de f. e. m. de pilas a base del electrodo de vidrio, conteniendo ya sea solución de alto contenido en sodio y alto pH (en cuyas condiciones este electrodo funciona como electrodo de sodio), dentro y fuera del electrodo, o sino, con solución de ese tipo de un lado y solución de bajo pH, del otro lado.

Además, efectuando electrólisis, con interposición del vidrio; a muy alta tensión, Quittner (<sup>202</sup>) ha comprobado la migración, en el vidrio, de iones hidrógeno, o sodio, o potasio, o calcio, etc., según la composición de las soluciones en contacto con el vidrio; pero a pH moderado, sólo el hidrógeno es capaz de migrar. Estos experimentos realizados en condiciones de irreversibilidad, es decir distintas de las del funcionamiento normal del electrodo de vidrio, coinciden, sin embargo, en el hecho de que precisamente cuando el pH es alto y alta la concentración de sodio, el vidrio funciona más como electrodo de sodio, pudiendo llegar a ser casi perfecto, en este sentido.

El proceso en el electrodo de vidrio, según Dole (<sup>55a</sup>), se funda 1) en que la estructura del vidrio no se debe considerar como que corresponda a un líquido superfrío, sino, de acuerdo con Zachariassen (<sup>265</sup>) y otros, como teniendo una estructura parcialmente definida, según resultaría de la existencia de un ordenamiento rígido de los grupos atómicos constituidos por silicio y oxígeno, formando una red de tipo cristalino, entre cuyos intersticios se ubicarían los iones metálicos (sodio, calcio, etc.), en número tal que se satisficiera finalmente la neutralidad eléctrica del conjunto; 2) en considerar la teoría cuántica de Gurney y Fowler (<sup>23a</sup>), referente al mecanismo de la formación de los potenciales de electrodo metal-ion; y 3) en aceptar, para poder aplicar la anterior teoría, que el ion hidrógeno ocupa posiciones de equilibrio, tanto en la superficie del vidrio como en la solución.



Tratando de reducir a términos simples y procurando no afectar el fondo del asunto, la teoría cuántica de Gurney y Fowler (que tiene a Butler (<sup>3a</sup>) como antecesor) se funda en que en los metales, los átomos están en gran parte disociados en los respectivos cationes y los electrones libres (que dan a los metales el carácter de conductores de primera clase); los cationes están mantenidos en cierta posición, debido a las fuerzas reticulares. Si el metal está en contacto con una solución de sus cationes, éstos, a su vez, están mantenidos en ella por fuerzas de hidratación iónica. Es decir que, tanto a los cationes de la superficie metálica como a los de la solución, les corresponde un cierto nivel de energía media, que varía con la distancia que los separa, de acuerdo con un tipo de curva característica. Según los valores de la energía de los cationes en la superficie del metal y en la solución, surge la tendencia a que se depositen cationes de ésta sobre el metal; o, recíprocamente, a pasar cationes a la solución, hasta que se produzca la nivelación de energías. Esto lleva, naturalmente, a la formación del doble estrato iónico en la interfase metal-solución, de signo eléctrico contrario, tal como lo acepta la teoría de Nernst, y que puede estar representado por un estrato positivo en la superficie metálica, si hay depósito de cationes de la solución, porque el nivel de energía del ion en la solución es mayor que el del ion en el metal; o, recíprocamente, por un estrato negativo (sobrecarga electrónica en la superficie metálica) si predomina el pasaje de cationes del metal a la solución.

De acuerdo con lo dicho anteriormente, Dole acepta que en la superficie del vidrio se incorporan iones hidrógeno, con posiciones de equilibrio propias, de lo cual resulta que entre éstos y los iones de la solución, se crea una situación del tipo metal-solución. En consecuencia, aplicando los razonamientos sucesivos de la teoría cuántica, se llega a la misma fórmula de Nernst, que, en última instancia, para el caso particular del electrodo de vidrio, idéntico al de hidrógeno, es  $E = f \log (H^+)$ , cuyos símbolos tienen aquí el significado ya indicado al principio de este escrito.

La teoría de la membrana semipermeable también conduce, mediante razonamiento termodinámico, a la misma fórmula. Lo fundamental es que, dentro de ciertas limitaciones, la superficie del vidrio funciona como electrodo de hidrógeno, hecho descubierto empíricamente por Haber y Klemensiewicz, sobre la base de la inicial observación cualitativa de Cremer. Puede agregarse que la presencia de agua es indispensable, para que esta propiedad se desarrolle; la superficie del vidrio debe estar en «turgencia» para que su función de electrodo sea correcta. Esto indica que, mediando la intervención del agua, la superficie del vidrio con su estructura particular, según se indicó anteriormente, es capaz de recibir iones hidrógeno (que podrán provenir del agua misma o de las sustancias disueltas), los cuales adquieren un cierto nivel de energía, permitiendo así que frente a los iones hidrógeno de la solución se establezca el proceso ya expuesto.

La incorporación de iones  $H^+$  a la superficie del vidrio es un hecho que surge de varias observaciones, mereciendo citarse en particular los trabajos de Haugaard (<sup>106, 107, 108</sup>), autor que demuestra que en la superficie del



vidrio nuevo se produce una sustitución de iones sodio por hidrógeno, hasta alcanzar un determinado equilibrio. Cuando la concentración de iones hidrógeno de la solución es muy baja (muy alto pH), es lógico que otros cationes puedan incorporarse a la estructura superficial del vidrio y entonces se explica que se produzcan electrodos mixtos, de hidrógeno y otro ion, y hasta electrodos puros del tipo de sodio; esto también lo hacen, aunque en menor grado, los otros iones alcalinos y menos aún los alcalino térreos. Por otra parte, en soluciones de muy alta concentración en iones hidrógeno (pH bajo) también se altera el funcionamiento del vidrio; pero igualmente se produce error en el mismo sentido en soluciones de solventes no acuoso y en soluciones de electrolitos en alta concentración. Parecería que en estos casos las causas estuviesen en la disminución de la actividad del agua (que se puede medir por el valor de la tensión de vapor), lo cual gravita en la hidratación del ion hidrógeno para producir el hidronio  $H_3O^+$  y también en el grado de hidratación (o de turgencia) de la capa superficial del vidrio; el primer factor debe influir porque si bien se hace siempre referencia a la migración del ion hidrógeno, a través de la superficie del vidrio, puede pensarse que a pesar de que así sea para el ion simple, los equilibrios de los distintos procesos deben estar subordinados al que corresponde a la formación del hidronio.

En las teorías que tratan de explicar el funcionamiento del vidrio como electrodo, no se hace intervenir a ningún proceso electrónico que signifique un equilibrio redox; esto se justifica frente a la insensibilidad del vidrio respecto de esos sistemas oxidantes o reductores, factor que representa su principal utilidad.

Otras teorías que han sido propuestas para el electrodo de vidrio se refieren a la adsorción de iones por la superficie del vidrio; o la producción de potenciales de contacto líquido (difusión). Sobre teoría en general, consúltase: (13, 34, 55<sup>b</sup>, 69, 70, 71, 79, 92, 93, 95, 102, 106, 119, 120, 121, 125, 136<sup>b</sup>, 144<sup>a</sup>, 151, 153, 161, 179<sup>a</sup>, 183, 202, 204, 214, 266).

**Origen de los potenciales de una pila con electrodo de vidrio.** — Consideremos el caso de la pila formada con dos electrodos de calomel; el razonamiento será semejante en los demás casos. En la figura 4 se tiene el recipiente separado en dos partes por la lámina de vidrio, que aparece con espesor enormemente mayor que el que debe tener en proporción; esta lámina, en la práctica es simplemente una ampolla (figura 1) o un pequeño disco de vidrio tipo soldado a un trozo de tubo de vidrio común (figura 2). La cámara de la izquierda contiene una solución, que aquí se supone de menor pH que el de la otra, contenida en la cámara de la derecha; de acuerdo con la forma común de los electrodos puede aceptarse que la solución de la izquierda corresponde a la exterior, y la otra,



a la que se introduce en el interior. Ambas cámaras tienen unión electrolítica con los respectivos electrodos de calomel del mismo valor (p. ej. saturados); los conductores que salen del mercurio se conectan, cuando se efectúa una medición de la f. e. m. de la pila, a un potenciómetro o electrómetro; en la figura, los dos conductores están unidos para poder indicar cómo se efectúa el pasaje de la electricidad. Evidentemente, si se hace una medición, teóricamente no debe pasar corriente, para evitar caída de tensión a través de la pila y polarización

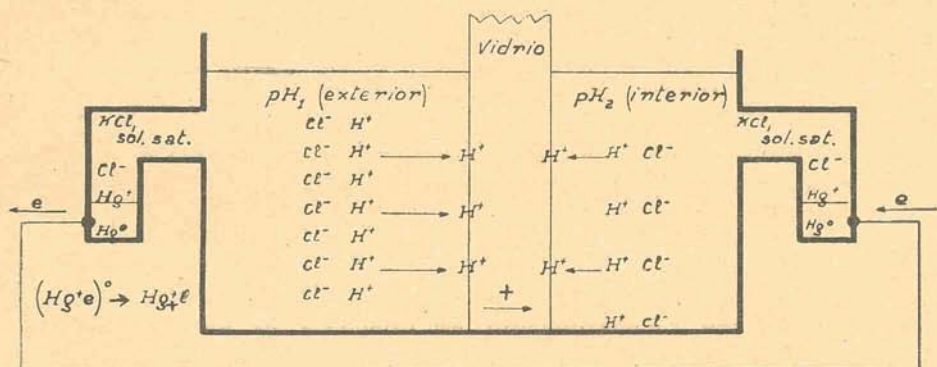


FIG. 4. — Representación de una pila con electrodo de vidrio en la cual éste aparece como una lámina de gran espesor. Las uniones a los electrodos de calomel tienen también un aspecto convencional.  $e^-$  significa electrones, y  $+$ , cargas positivas, con sus respectivas direcciones.

de la misma, factores éstos que introducirían sensible error, debido a la alta resistencia interna y a la naturaleza misma del electrodo.

Si admitimos que las soluciones son de  $HCl$  (la de la izquierda de mayor concentración) y que las superficies  $v_1$  y  $v_2$  del vidrio adquieren potenciales independientes, de acuerdo con la fórmula que corresponde al electrodo de hidrógeno, tendremos en primer lugar (circuito abierto) la incorporación a la superficie del vidrio de iones  $H^+$ , que se ubican en posiciones de equilibrio, tal como se indicó que es aceptado por la teoría de la transferencia. Esto crea sistemas, en ambas caras del vidrio: «  $H^+$  del vidrio/ $H^+$  de la solución », y, de acuerdo con los respectivos niveles de energía y concentraciones (actividades) en las soluciones, en la izquierda penetran mayor nú-

mero de  $H^+$ , a través de la superficie del vidrio, que en la derecha; es decir, que la superficie  $v_1$  adquiere un potencial  $E_1 = f \log (H^+)_1$ , y la superficie  $v_2$ ,  $E_2 = f \log (H^+)_2$ , éste de menor valor que el primero. En la figura aparecen en la superficie  $v_1$  mayor número de  $H^+$  que en la  $v_2$  y, naturalmente, los iones  $Cl^-$  que ahora quedan sin compensación electrostática, producirán, en las respectivas soluciones, potenciales con los correspondientes valores y de signo contrario; estos potenciales influyen en los electrodos de calomel. En el electrodo de calomel de la izquierda, por ejemplo, existe el sistema  $Hg/Hg^+$  (para simplificar no se indica  $Hg_2^{++}$ ), regulado por la actividad de los  $Cl^-$  del calomel; en consecuencia, al gravitar sobre este sistema la carga correspondiente a los otros  $Cl^-$ , se provoca el pasaje, a la solución, de una parte de los  $Hg^+$  que forman el estrato electrostático en la superficie del mercurio metálico (y que son los que dan precisamente el potencial al electrodo de calomel) y esto, a su vez, significa que en el mercurio metal, donde los átomos los representamos por  $[Hg^+, e]$  (el catión mercurio y un solo electrón, porque así nos interesa exclusivamente) se producirá la disociación  $[Hg^+, e] \rightarrow Hg^+ + e$ ; los cationes van a la superficie del metal y los electrones tienden a salir, con una cierta tensión del mercurio, a través del conductor externo. Analizando los procesos en la cámara derecha y el respectivo electrodo de calomel, se puede notar que la tensión de los electrones que tienden a salir del conductor es menor que en el anterior.

En circuito abierto tenemos una serie de potenciales; si se cierra el circuito, los procesos indicados se desarrollarán libremente, pasando los electrones por el conductor externo, del electrodo de calomel izquierdo hacia el de la derecha; interiormente, y en particular considerando la lámina de vidrio, en la cámara izquierda, los  $H^+$  atraviesan, en continuidad, la superficie  $v_1$ , lo que crea una alteración del equilibrio electrostático original del vidrio, que se traduce en una carga positiva en la cara  $v_2$ , carga que provoca el paso  $H^+$  del vidrio hacia la solución; esto equivale a decir que, interiormente, la electricidad positiva pasa de la cámara izquierda a la derecha, y el proceso continuaría, en teoría, hasta que se equilibraran las actividades de los  $H^+$  en las dos cámaras.



Pasando corriente, el proceso es irreversible en grado sumo, aparte de que por naturaleza le corresponde, a la estructura casi rígida del vidrio; por lo tanto si después de un instante de paso de corriente, se abre el circuito y se mide la f. e. m. de la pila, se tendrá un valor distinto del real y que sólo tiende a normalizarse con mucha lentitud.

**Deducción de la f. e. m.** — Para deducir el valor de la f. e. m. de una pila del tipo indicado, en función de los potenciales aislados de los electrodos (prescindiendo de potenciales de difusión), basta considerar, en primer lugar, que, como cada cara del vidrio adquiere potenciales independientes, se tienen en conjunto dos pilas: 1)  $\text{Hg}/\text{HgCl}/\text{KCl}$ , sat./sol.  $\text{pH}_1/v_1$ , y 2)  $\text{Hg}/\text{HgCl}/\text{KCl}$ , sat./sol.  $\text{pH}_2/v_2$ . La f. e. m. de una pila es igual a la diferencia entre el potencial del electrodo más positivo menos el del menos positivo, tal como se deduce fácilmente si se estudia la tensión electrónica neta en los polos de una pila simple (como puede ser la de Daniell); si el electrodo menos positivo tiene valor negativo, con respecto al electrodo normal del hidrógeno (al que se le asigna el valor cero y sirve de punto de referencia general), deberá, lógicamente, respetarse el signo. En las pilas indicadas el electrodo de calomel siempre es más positivo que el de vidrio, lo cual deriva de que éste tiene los mismos valores que si fuera electrodo de hidrógeno; por lo tanto, las f. e. m. de las dos pilas, serán:

$$E_1 = E_{\text{cal.}} - E_{v_1} \quad \text{y} \quad E_2 = E_{\text{cal.}} - E_{v_2}$$

donde  $E_{\text{cal.}}$  es el potencial del electrodo de calomel y  $E_{v_1}$ ,  $E_{v_2}$  los de las dos caras del vidrio.

Luego, en segundo lugar, se tendrá en cuenta que las dos pilas están en oposición, pues se unen directamente, a través de la masa del vidrio, las dos caras de igual carga, y quedan exteriormente libres los dos polos positivos correspondientes a los electrodos de calomel. La f. e. m. que corresponde a un sistema de dos pilas en oposición es igual a la diferencia entre las f. e. m. de la de mayor valor y la de menor y, lógicamente, el polo positivo de la pila global será el polo de aquella pila que tiene mayor valor positivo.

En el caso actual,  $E_{v_1}$  es más positivo que  $E_{v_2}$ ; por lo tanto,  $E_2 > E_1$  y así, la f. e. m. neta,  $E$  será:

$$E = E_{\text{cal.}} - E_{v_2} - (E_{\text{cal.}} - E_{v_1}) = E_{v_1} - E_{v_2}$$

y el polo positivo será el que corresponde al electrodo de calomel de la derecha (solución interior), porque la tensión de salida electrónica es menor que en el otro.

Si se substituyen  $E_{v_1}$  y  $E_{v_2}$  por sus valores en función de la actividad del  $H^+$ , se tendrá:

$$E = f \log (H^+)_{1} - f \log (H^+)_{2} = f \text{pH}_2 - f \text{pH}_1$$

de donde:

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_2 - E/f$$

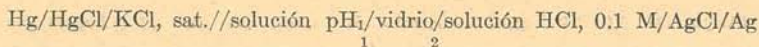
habiéndose despejado  $\text{pH}_1$  por considerarlo de la solución externa (tal como se convino), que es la solución que se somete a medición, siendo la interior de  $\text{pH}_2$ , conocido. Si la solución exterior es de pH mayor que la interior, la polaridad de la pila se invierte y así la fórmula se generaliza bajo la forma:

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_2 \pm E/f \quad [1]$$

(donde  $f$  tendrá un valor para cada temperatura), y la aplicación del signo positivo o negativo depende de que al hacer la medición resulte polo positivo de la pila, el electrodo de calomel que corresponde, respectivamente, a la solución exterior (de pH conocido) o interior; en otras palabras, el signo positivo se aplicará para el caso en que la solución de referencia tenga un pH menor que el de la solución que se analiza.

Aparte del empleo de dos electrodos de calomel, se puede aplicar también, como electrodo de referencia interior, uno de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , o de quinhidrona, dejando un electrodo de calomel para la unión electrolítica con la solución que se analiza, la cual, generalmente, está en contacto con la cara exterior del vidrio. Otros tipos de electrodos de referencia han sido propuestos, pero siendo los dos mencionados de mayor aplicación, se discutirá, para esos casos, la cuestión de la f. e. m. de las respectivas pilas, aplicando un razonamiento análogo al del caso de dos electrodos de calomel.

Con un electrodo de calomel y otro de plata, se tiene la pila:



Las dos pilas parciales, con los potenciales de los respectivos medio-elementos, son:

- 1) 
$$\frac{\text{Hg}/\text{HgCl}/\text{KCl, sat.}}{E_{\text{cal.}}} // \frac{\text{sol. pH}_1/\text{superficie 1d el vidrio}}{E_{v_1} = f \log (H)_1}$$
- 2) 
$$\frac{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{sol. HCl, 0.1 M}}{E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}} // \frac{\text{superficie 2 del vidrio}}{E_{v_2} = f \log (H)_2}$$

(en la 2, la superficie 2 del vidrio, en contacto con los  $H^+$ , con la actividad que corresponde a la concentración de la sol. HCl, engendra un potencial; y el electrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , producirá el otro potencial, dependiente de la actividad del  $\text{Cl}^-$ , cuyo valor deriva de la misma sol. de HCl).



Los valores de  $E_1$  y  $E_2$  de las dos pilas parciales, serán:

$$E_1 = E_{\text{cal.}} - f \log (H^+)_1$$

$$E_2 = E_{\text{Ag/AgCl}} - f \log (H^+)_2$$

Introduciendo el símbolo pH y considerando las dos polaridades de la pila total, según los valores de pH<sub>1</sub> y pH<sub>2</sub>, tendremos:

$$E = E_1 - E_2 = E_{\text{cal.}} - E_{\text{Ag/AgCl}} + f \text{pH}_1 - f \text{pH}_2$$

$$\text{o} \quad E = E_2 - E_1 = E_{\text{Ag/AgCl}} - E_{\text{cal.}} + f \text{pH}_2 - f \text{pH}_1$$

y haciendo  $E_{\text{Ag/AgCl}} - E_{\text{cal.}} = k$  (valor positivo) y redistribuyendo los términos, tendremos:

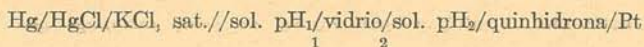
$$\text{pH}_1 = (\text{pH}_2 + k/f) \pm E/f \quad [2]$$

A cada temperatura ( $\text{pH}_2 + k/f$ ) es una constante, y, a 25° C, tendríamos, aceptando que pH<sub>2</sub> (actividad del HCl 0.1 M) es 1.08,  $f=0.05916$  y  $k = 0.2884 - 0.2443 = 0.0441$ :

$$\text{pH}_1 = 1.82 \pm E/0.05916$$

El signo positivo, que corresponde si el electrodo de calomel exterior es positivo, se aplicará cuando el pH de la solución en estudio es superior a 1.82.

Finalmente, la pila, formada con un electrodo de calomel y otro de quinhidrona, es



donde las dos pilas parciales son (con los respectivos potenciales):

$$1) \quad \underbrace{\text{Hg/HgCl/KCl, sat.} // \text{sol.}}_{E_{\text{cal.}}} \underbrace{\text{pH}_1 / \text{superficie 1 del vidrio}}_{E_{v1} = f \log (H^+)_1}$$

$$2) \quad \underbrace{\text{Pt/quinhidrona/sol. pH}_2 / \text{superficie 2 del vidrio}}_{E_q = E_{o,q} + f \log (H^+)_2} \underbrace{\phantom{\text{Pt/quinhidrona/sol. pH}_2 / \text{superficie 2 del vidrio}}}_{E_{v2} = f \log (H^+)_2}$$

(el potencial del electrodo de quinhidrona está determinado por el potencial normal  $E_{o,q}$  y el pH<sub>2</sub>; y el de la superficie del vidrio por el mismo pH<sub>2</sub>). Y tendremos entonces:

$$E_1 = E_{\text{cal.}} - f \log (H^+)_1 = E_{\text{cal.}} + f \text{pH}_1$$

$$E_2 = E_{o,q} + f \log (H^+)_2 - f \log (H^+)_2 = E_{o,q}$$

Según los valores de los dos pH, resultará:

$$E = E_1 - E_2 = (E_{\text{cal.}} - E_{o,q}) + f \text{ pH}_1$$

$$\text{o} \quad E = E_2 - E_1 = (E_{o,q} - E_{\text{cal.}}) - f \text{ pH}_1$$

y haciendo:  $E_{o,q} - E_{\text{cal.}} = k'$  (valor positivo)

$$\text{pH}_1 = k'/f \pm E/f$$

A 25° C, tendríamos, aceptando  $k' = 0.6992 - 0.2443 = 0.4549$

$$\text{pH}_1 = 7.69 \pm E/0.05916 \quad [3]$$

El signo positivo, que corresponde al electrodo de calomel exterior positivo, se aplicará cuando el pH<sub>1</sub> de la solución en estudio es superior a 7.69.

Las fórmulas aquí deducidas presuponen 1) que las superficies del vidrio actúan como electrodos perfectos de hidrógeno; 2) que no existe potencial de asimetría entre las dos superficies del vidrio; 3) que los potenciales de difusión son, ya sea iguales entre sí para el caso de utilizar dos electrodos de calomel, o, si no, empleando uno de plata o de quinhidrona, que son del mismo valor que los existentes, respectivamente, cuando se determinan los potenciales  $E_{\text{cal.}}$ ,  $E_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $E_{o,q}$ , que son cantidades empleadas como constantes a una temperatura determinada; 4) que el valor pH<sub>2</sub> de la solución de referencia es exacto (nótese que éste desaparece para el caso de emplear un electrodo de quinhidrona); 5) que los electrodos de referencia estén preparados con drogas de pureza igual y condiciones iguales a las empleadas para tener los valores de las tablas.

Para disminuir al mínimo estas causas de error conviene, entonces, operar por comparación haciendo mediciones con soluciones « bufer » de pH bien definido.

Se tratará, a continuación, cómo se estudia el electrodo experimentalmente:

**Estudio experimental del funcionamiento del electrodo de vidrio.** — La figura 3 representa el dispositivo para comparar los datos obtenidos con un electrodo de vidrio, respecto del electrodo de hidrógeno, que sirve de término de referencia fundamental, según se indicó <sup>(154, 157)</sup>.

Se observará que se puede ahí, medir, ya sea la f. e. m. de la pila integrada por el electrodo de hidrógeno y el de calomel (referencia) o electrodo de vidrio y calomel, o, aún, la f. e. m. de la pila « electrodos de vidrio e hidrógeno ». Si varía el pH de la solución « bufer » de borato, del recipiente,



mediante agregados sucesivos de una solución, p. ej. de HCl, y cada vez se hacen las respectivas mediciones de f. e. m., se podrán establecer las curvas de las variaciones  $\Delta$  f. e. m. respecto de los  $\Delta$  pH, comparándolas con las del hidrógeno, en igualdad de condiciones, ya que se eliminan los errores derivados del potencial del electrodo de calomel, de la temperatura, composición de la solución y la asimetría. Respecto de los potenciales de difusión, sólo intervendría el que correspondiera al electrodo de calomel interior, si se lo emplease.

Los valores absolutos de f. e. m. prácticamente tienen menor significación, en virtud de las causas de error ya mencionadas; de modo que es precisamente  $\Delta$  f. e. m./ $\Delta$  pH lo que permitirá establecer si el electrodo en estudio da un valor  $f$  igual o próximo al teórico (como corresponde al electrodo de hidrógeno), y dentro de qué límites.

Se puede presentar el caso de electrodos de vidrio que producen f. e. m. que se diferencian en decenas de mV respecto de los valores que deberían producirse teóricamente, de acuerdo con los pH que actúan, y a pesar de que los electrodos de referencia sólo podrían producir diferencias (incluso los potenciales de difusión) de fracción o de pocos mV. Estos mismos electrodos pueden dar valores bastante constantes para  $f$ , a la temperatura de trabajo; en consecuencia, se los podría considerar aceptables, pero su empleo debe estar subordinado a un control frecuente, en base a que la discordancia indicada debe atribuirse a alta asimetría, y por lo tanto existen menos garantías de estabilidad.

Por otra parte, comúnmente, se llega a establecer la curva  $\Delta$  f. e. m./ $\Delta$  pH por un medio más sencillo que el anterior, que utiliza el electrodo de hidrógeno; pues resulta más cómodo, aunque un poco menos correcto, operar con una serie de « bufer » de pH conocido. Esta operación se realiza, con un electrodo nuevo, empleando toda la escala de pH en que el vidrio actúa aceptablemente y una vez que se ha comprobado que el electrodo es utilizable, para las aplicaciones futuras se efectuarán sólo comprobaciones parciales con dos « bufer », dentro de los límites de pH que tendrán las soluciones que se estudien, o aun, con una sola « bufer », para tener un valor de f. e. m. como término de referencia, método este último

indicado generalmente en las instrucciones de los aparatos del comercio. El método de operación con dos « bufer », da mayor garantía, puesto que se tiene, a más del punto de referencia, el valor de  $f$ , el cual para una temperatura determinada, puede tener alguna pequeña diferencia con el teórico (por lo común, los electrodos que dan diferencia de más de 1 ó 2 milésimas para  $f$ , no son de funcionamiento regular). Haciendo el contralor con una sola solución « bufer » puede producirse un error tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia entre el pH de ésta y el de la solución en estudio; además, si el aparato de medición tiene escala graduada en pH, a una temperatura determinada (generalmente 25°), el error aumentará también con las diferencias de temperatura.

Las fórmulas [1], [2] y [3] pueden resumirse en la siguiente, de aplicación general:

$$\text{pH}_1 = K \pm \frac{E}{f} \quad [4]$$

donde  $K$  es una constante para cada par de electrodos de referencia. Si con un sistema determinado se miden las f. e. m.  $E_a$  y  $E_b$ , que se obtienen con dos soluciones de pH conocidos:  $\text{pH}_a$  y  $\text{pH}_b$ , resultará (suponiendo igual polaridad de las dos pilas):

$$\text{pH}_a = K + \frac{E_a}{f} \quad \text{y} \quad \text{pH}_b = K + \frac{E_b}{f}$$

de donde:

$$f = \frac{E_a - E_b}{\text{pH}_a - \text{pH}_b} = \frac{\Delta \text{ f. e. m.}}{\Delta \text{ pH}} \quad [5]$$

Esto permite, entonces, conocer el valor de  $f$  para cualquier zona de pH.

Si ahora se desea conocer el  $\text{pH}_1$  de una solución en estudio (admitiendo que la polaridad de la pila resultante es igual a la de las anteriores) podremos considerar como término de referencia a  $\text{pH}_a$  o  $\text{pH}_b$ , y, así, p. ej., tendremos:

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_a + \frac{E - E_a}{f} \quad [6]$$

(el signo depende del valor de  $\text{pH}_a$ , respecto de  $\text{pH}_1$ ).

Mayor garantía se tendrá para el valor de  $\text{pH}_1$ , si éste está comprendido entre  $\text{pH}_a$  y  $\text{pH}_b$ .



El estudio experimental de un electrodo, tal como termina de exponerse, es la primera medida, que permitirá establecer si efectivamente acusa un funcionamiento normal y sí, por lo tanto, pueda ser utilizado. Esto no significa, por otra parte, que el electrodo sea un correcto indicador de pH para soluciones de cualquier composición. Tal aspecto del problema se tratará ulteriormente.

**Preparación y tipos de electrodos de vidrio.** — En general se prepara la unidad electrodo con un soporte de vidrio común, al que se aplicará el vidrio de McInnes y Dole (Corning 015); de este modo se economiza vidrio tipo. Se tendrá cuidado que al calentar para hacer el soplado no se mezclen los dos vidrios, lo que daría electrodos con partes del vidrio común. No conviene calentar tiempo innecesario ya que esto, a menudo, produce electrodos de mayor asimetría o de mayor resistencia. La resistencia del electrodo no es conveniente que sea muy alta (en general está dentro de los 100 megahoms), porque aumenta las posibilidades de errores por falta de aislación entre los polos de la pila, o por cargas electrostáticas o, aún, por anomalías de comportamiento. Para disminuir la resistencia eléctrica se ha aconsejado tratar el vidrio por solución de FH (<sup>253a</sup>), pero esto puede alterar el electrodo (<sup>55</sup>, <sup>95</sup>, <sup>217</sup>). Cuando sea necesario emplear un electrodo de alta resistencia, se extremarán las precauciones para evitar que graviten sensiblemente las causas de errores mencionados.

La forma más corriente (<sup>95</sup>) es la de ampolla (figura 1), que se prepara adhiriendo al extremo caliente de un trozo de vidrio común (de punto de fusión mayor que el del electrodo) un poco de vidrio tipo; se continúa el calentamiento del extremo de modo que el vidrio funda y obture el tubo y luego se sopla de modo que se forme una ampolla regularmente esférica y con un espesor de pared tal que, dentro de muy poco espesor, permita, después de fría, ser tocada con alguna presión sin romperse; el tubo soporte tendrá unos 15 a 20 cm de largo y un diámetro de 10 mm o menos; la cantidad de vidrio tipo que se empleará depende del diámetro del tubo y del espesor de pared resultante, considerando que el diámetro de



la ampolla puede ser doble a triple del diámetro del tubo. El espesor de pared es, generalmente, de centésimas de mm.

Si interesa una baja resistencia eléctrica se preparan ampollas de mayor diámetro y poco espesor; así pueden obtenerse resistencias de 2 a 7 megahoms que permiten operar, para las mediciones de f. e. m., con un circuito potenciométrico común (<sup>189a</sup>, <sup>207</sup>). La casa Schott & Gen., en un folleto comercial, menciona electrodos-ampolla de 3 cm de diámetro con una resistencia de 0,3 a 0,6 megahom, preparados con vidrio de esa marca. Algunos de estos electrodos han producido, en mis ensayos, resultado discutible. En general, disponiendo de electrómetro a válvula, que permita operar con pilas de alta resistencia y disponiendo del vidrio 015, más conviene preparar ampollas con una resistencia eléctrica de 20 a 60 megahoms, lo cual, con ciertas precauciones, para evitar pérdidas de fuga (falta de aislación de los polos de la pila), no trae inconvenientes y permite tener una resistencia mecánica que aumenta la duración del electrodo.

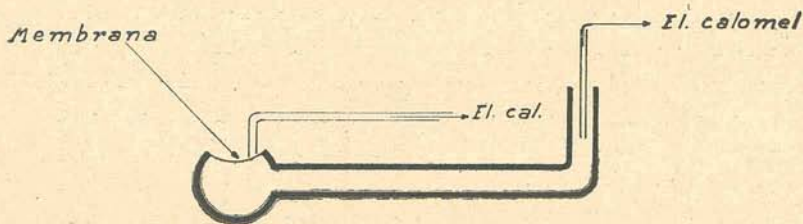


FIG. 5. — Electrodo de Kerridge. La lámina de vidrio-electrodo es cóncava para contener el líquido, en el cual sumerge un extremo fino del puente con la solución de KCl.

El electrodo de Kerridge (figura 5) (<sup>135</sup>, <sup>136</sup>), permite operar con pequeñas cantidades de líquido, puesto que la membrana de vidrio tipo se ha formado por succión en una parte de la ampolla. Si bien es de empleo cómodo, el modo de unir al puente electrolítico significa que fácilmente se mezclará KCl con la solución que se analiza. Este tipo de electrodo ha sido bastante empleado en su época, habiéndose propuesto algunas modificaciones (<sup>42</sup>, <sup>73a</sup>, <sup>99</sup>, <sup>116</sup>, <sup>129</sup>, <sup>158a</sup>, <sup>162a</sup>). Puede emplearse en posición perpendicular, sumergiéndolo en el recipiente que contiene la solución a analizar; análogamente el tipo derivado (figura 6), forma tubo de ensayo, en el cual, lateralmente,



se formó la membrana entrante. En este caso ya no interesa poder operar con poco líquido, sino la mayor protección de la membrana, debido a su posición, lo que permite hacerlas

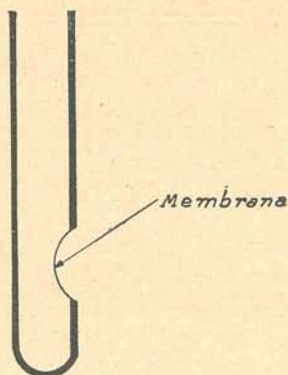


FIG. 6. — Variante del electrodo de Kerridge.

muy delgadas para tener poca resistencia eléctrica. Los electrodos en cuestión no sirven para sustancias pastosas.

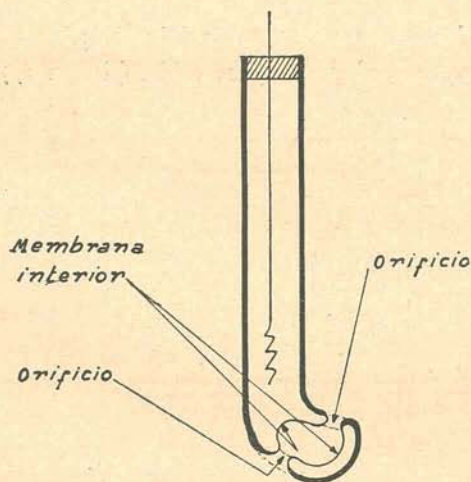


FIG. 7. — Electrodo de Cameron.

Otros tipos de electrodos han sido propuestos para conseguir baja resistencia eléctrica, protegiendo, a la vez, la muy débil membrana; así, el de Cameron <sup>(27)</sup>, que se prepara por

succión, en tal forma que resultan dos esferas concéntricas perforadas en puntos opuestos, de modo que el líquido que se analiza pueda pasar libremente al interior de la esfera

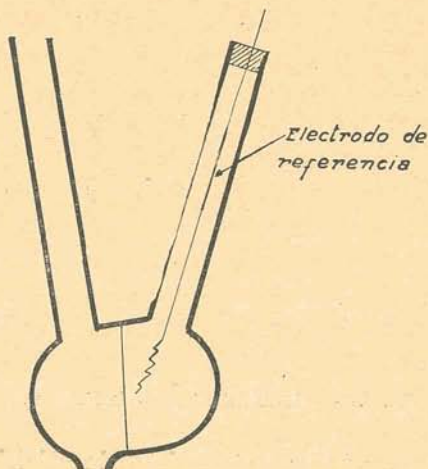


FIG. 8. — Eléctrodo de Mouquin y Garman.

menor, que tiene sus paredes muy delgadas; la esfera exterior, de paredes gruesas, sirve de protección (figura 7); la resisten-

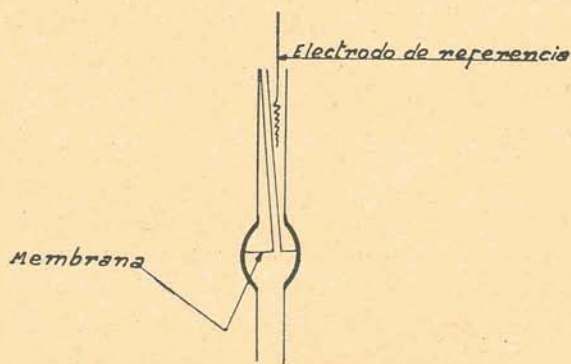


FIG. 8 a. — Eléctrodo de Nichols y Schempf.

cia de estos electrodos es de 1 a 10 megaojms. Mouquin y Garman<sup>(171)</sup> preparan el electrodos de la figura 8, en el que la membrana separa dos especies de semiesferas; dentro de



una estará la solución de referencia y la otra tiene un orificio para permitir la entrada del líquido a analizar. La resistencia es de 10.000 a 100.000 ohms. Otro electrodo con resistencias de este orden aparece en la figura 8 a <sup>(176)</sup>. Estos electrodos con membrana interior no se pueden aplicar a sustancias pastosas ni a volumetrías potenciométricas o, para este último caso, son de aplicación molesta. Más bien, si se necesita un electrodo de baja resistencia, es aconsejable soplar una membrana común tenue, como ya se indicó (lo cual no puede llegar a dar resistencias eléctricas tan bajas como las del electrodo de Mouquin y Garman) y protegerla por patitas o espiral de vidrio fundidas en el tubo soporte, arriba de la ampolla.

Se ha propuesto mejorar la resistencia mecánica de las ampollas de vidrio introduciendo una sustancia plástica dentro del electrodo <sup>(219)</sup>. La casa fabricante de vidrio Jena (Schott & Gen.) fabrica un electrodo de ampolla con metal interior (del tipo de Thompson) con sustancia elástica interior <sup>(130b)</sup>.

Para los casos en que se emplea quinhidrona como electrodo interior de referencia se ha indicado una ampolla que en su parte inferior tiene un pequeño cono sobresaliente para que sirva de receptáculo del exceso de quinhidrona sólida <sup>(42, 87)</sup>.

El electrodo de McInnes y Dole <sup>(156, 157)</sup> es interesante y, si bien no se presta para tener una buena resistencia mecánica, y es de preparación menos fácil que la ampolla común, es de uso general y particularmente para microdeterminaciones; hasta puede aplicarse, con precauciones, a sustancias pastosas <sup>(89)</sup>. Este electrodo es del tipo teóricamente ideal, debido a su uniformidad y pequeño espesor. Consiste (figura 2) en un tubo soporte al que se aplica, directamente, en un extremo previamente calentado, una finísima membrana de vidrio 015. Esta membrana se prepara soplando una ampolla hasta obtener las figuras de interferencia y, luego, aplicando a esa ampolla, perpendicularmente, el extremo del tubo soporte definitivo. La membrana tiene un espesor de pocas milésimas de mm, el diámetro del tubo puede ser de 2 a 10 mm y la resistencia eléctrica habitual resulta de algunas decenas de megaohm; la asimetría es baja. Si está bien preparado, puede resistir interiormente la presión de una altura de varios decímetros de agua, pero es fácil que se produzcan fisuras en la

zona de la soldadura; además es difícil que pueda conservarse con el electrodo interior tapándolo herméticamente, tal como

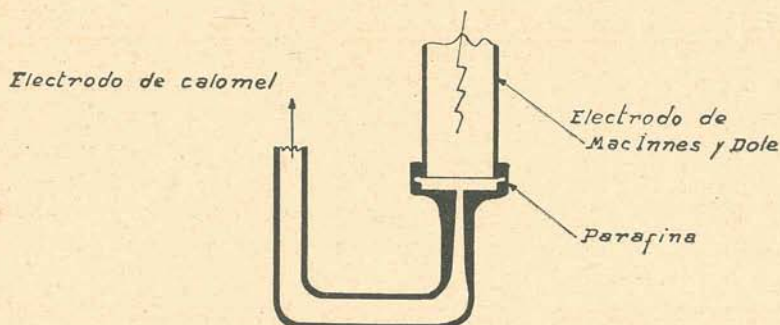


Fig. 9. — Electrodo de Mac Innes y Dole aplicado a la extremidad del puente electrolítico del electrodo de calomel; esta extremidad es aplanada y de muy pequeño orificio; los bordes parafinados para retener la gota de solución.

se puede hacer con los de ampolla de buena resistencia mecánica. No se lo debe apoyar en el fondo de los recipientes. Su



Fig. 10. — Electrodo de Paic, con membrana interna.

adaptación a operaciones con una gota de líquido <sup>(155)</sup> se puede ver en la figura 9, donde se nota que el puente electrolítico



del electrodo de calomel tiene una curva y termina con orificio pequeño y bordes planos rodeados de un poco de parafina, para que pueda mantener la gota de solución que se analiza; después, cuidadosamente, se aproxima el electrodo, también con su borde parafinado, hasta que toque la gota.

Dentro del tipo de electrodo de McInnes y Dole, existen algunas formas derivadas. Paic (<sup>184</sup>) ha propuesto el que aparece en la figura 10, donde se observa que la membrana está colocada interiormente para que tenga mayor protección. Se lo prepara adhiriendo la membrana, primeramente, entre dos tubos y, luego, cortando uno de ellos a 1 ó 2 cm de la membrana. También se puede obtener un electrodo protegido aspirando un poco, al adherir la membrana a un tubo simple, de modo que resulte una superficie convexa (<sup>6</sup>). Para operar con gotas de líquido, empleando estos electrodos, se da al

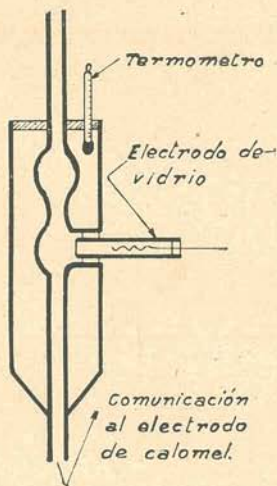


FIG. 11. — Dispositivo de Stadie, O'Brien y Laug (simplificado), para pequeñas cantidades de líquido. Se puede emplear también una pequeña ampolla del tipo Haber.

tubo soporte la forma de U, de modo que obturando la membrana, a la parte superior de una de las ramas, en ella se deposita el líquido y en el cual se establece la unión electrolítica con tubo capilar que lleva al electrodo de calomel (<sup>62</sup>, <sup>62a</sup>).

El electrodo de McInnes y Dole también se construye con membrana de pocos mm de diámetro y así puede medirse el

pH de muy pequeñas cantidades de líquido o aún aplicarlo sobre un tejido vivo; en estos casos la unión electrolítica se hace con un tubito capilar o una fibra de amianto <sup>(267)</sup> o agar <sup>(68)</sup>. Por otra parte, para semi-microdeterminaciones en sangre, se lo puede adaptar transversalmente a un tubo con dos ampollas de 0.2 ml de capacidad, que recibirán a la sangre (figura 11); la envoltura permite operar a temperatura fija;

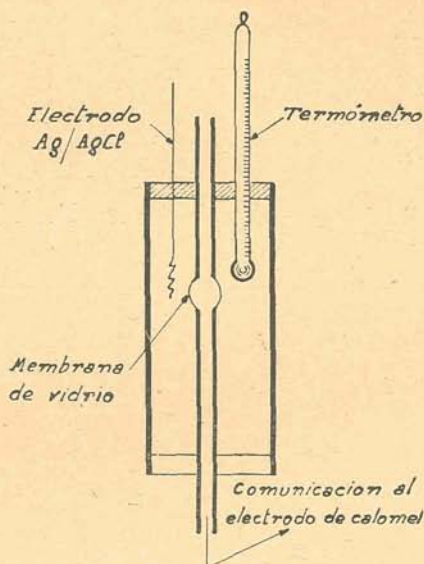


FIG. 12. — Forma simplificada de sistemas en que dentro del electrodo de vidrio (ampolla, tubo recto o espiralado) se introduce la solución a analizar, ocupando la solución y electrodo de referencia la cámara exterior. Mediante una llave apropiada adaptada al extremo superior o inferior se podrá cargar el electrodo y luego unir al puente electrolítico que conduce al electrodo de calomel.

además, mediante una llave apropiada, en la parte inferior del tubo continente, se hará la unión electrolítica <sup>(228)</sup>.

Dentro de una disposición algo parecida a la de la figura 11, se ha propuesto introducir en lugar de un electrodo de McInnes y Dole, uno de pequeña ampolla <sup>(221)</sup>. También se puede adaptar el tipo McInnes a una jeringa de inyecciones <sup>(122, 171b)</sup>.

La figura 13 representa un electrodo de membrana resistente, particularmente indicado para sustancias pastosas o tierras <sup>(55a), (149b)</sup>.



Otra familia de electrodos consiste en los de forma tubular, que permiten operar con pequeñas cantidades de líquido y son fáciles de manipular; sin embargo no convienen para sustancias pastosas ni para volumetrías, y la resistencia eléctrica llega a ser alta. Están formados por un tubo de vidrio 015

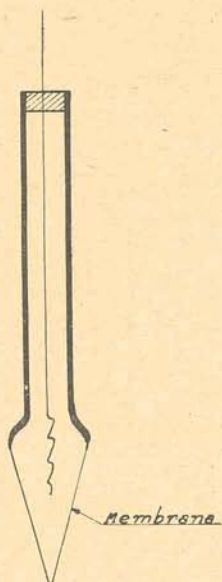


Fig. 13. — Tipo de electrodo lanza o bayoneta apropiado para introducirlo en sustancias pastosas.

de paredes delgadas, ya sea cilíndrico recto (<sup>157a</sup>, <sup>197</sup>, <sup>130a</sup>, <sup>260</sup>, <sup>264</sup>) o espiralado (<sup>150</sup>, <sup>162</sup>), ondulado (<sup>101</sup>), o con una ampolla (figura 12), rodeado de una « camisa », adaptada mediante un mástic mal conductor, o parafina, o formando un solo cuerpo con el electrodo interior, por fusión del vidrio. A esta unidad se la puede rodear a la vez por otra envoltura para termostatizar el conjunto. En los electrodos de ese tipo, la solución a analizar generalmente ocupará el espacio interior, introduciéndola por aspiración o mediante un embudito colocado en la parte superior; y la solución de referencia, con el electrodo de plata o con la comunicación al electrodo de calomel, ocupará la parte exterior. Pero también es posible la situación inversa. Estos sistemas tienen, generalmente, una llave

inferior de tres vías, para facilitar la carga del electrodo y la comunicación con el electrodo de calomel; sin embargo el tipo de Briggs, citado por Dole (<sup>55a</sup>), figura 13 a, no necesita llave; por aspiración se llena con el líquido a analizar y luego se suspende en una solución-puente de KCl; el tubo interior contiene la solución y electrodo de referencia.

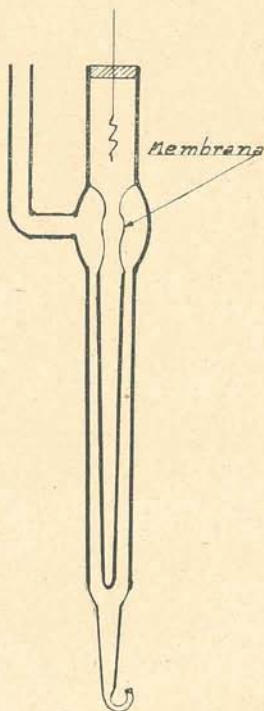


FIG. 13 a. — Sistema pipeta de Briggs, fácil de cargar por aspiración, quedando retenido el líquido si se cierra con pinza adaptada al tubo lateral. La unión electrolítica se hace sumergiendo la extremidad inferior en solución de KCl.

La figura 13 b muestra otra forma que puede adaptarse para pequeñas cantidades de líquido o pastas.

**Tratamiento del electrodo de vidrio.** — Una vez preparado el electrodo, libre de estrías o burbujas muy pronunciadas (muy pequeñas pueden no tener influencia), se lo llena de agua, sin mojarlo exteriormente, y se observará si después de un rato pasa el agua al exterior, aplicando un papel de filtro



seco. Este ensayo no es terminante y tampoco puede aplicarse a electrodos protegidos exteriormente; de modo que en definitiva se sabrá si es aceptable, cuando responda a un funcionamiento normal en su carácter de electrodo. Si se mide su resistencia, lo que no es necesario comúnmente, se obtendrá, si hay fisuras, una resistencia considerablemente inferior a la que correspondería de acuerdo con el tipo de electrodo de que se trata. El método más seguro para establecer la presencia de fisuras es formar una pila con el electrodo en cuestión, medir la f. e. m. y luego observar si esta f. e. m. varía, modificando algunas unidades el pH de la solución exterior.

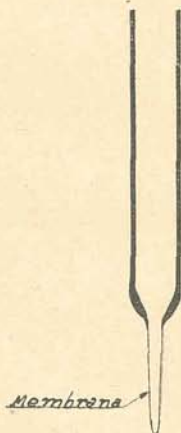


FIG. 13 b. — Tipo de electrodo tubular fino.

Antes del uso, el electrodo se carga con la solución de referencia (según el tipo de electrodo, será: una solución buffer para el caso de emplear electrodo de calomel o de quinhidrona; o solución de HCl 0,1 M, si se emplea electrodo Ag/AgCl; etc.) y se lo sumerge, suspendido, en agua destilada o en una solución de pH 4 a 7. Generalmente, la facultad del electrodo de responder normalmente a las variaciones de pH, sólo la adquiere después de un tiempo muy variable; desde algunas horas hasta varios días. Influye en esto, usando el vidrio standard 015, la antigüedad del vidrio (vidrios de varios años, con un comienzo de desvitrificación visible, pueden llegar a ser definitivamente inservibles) y el grado de calentamiento que haya sufrido en la preparación del electrodo.

Por esta razón, para poder hacer mediciones en cualquier momento, debe tenerse en el laboratorio una reserva de electrodos conservados en la forma indicada; si después de una semana de hidratación (o aún dos <sup>(35)</sup>), el electrodo no funciona correctamente, puede considerárselo, con mucha posibilidad, definitivamente inservible. Por otra parte electrodos recientes, que acusen un funcionamiento mediocre, pueden llegar a mejorar, ya que, en general, por acción del tiempo, disminuye la asimetría primitiva y la resistencia, y hasta responde mejor a pH altos.

Esto demuestra la función importante que desempeña la completa hidratación de la superficie del vidrio, lo que ya fué observado por Haber y Klemensiewicz. Parece, entonces, que no afecta la solubilización del vidrio, que corresponde aproximadamente a 0,2 mg de  $\text{Na}_2\text{O}$  por  $\text{dm}^2$  de superficie en las primeras 24 horas (luego, la solubilidad es menor); ni el hecho comprobado por Haugaard <sup>(107)</sup>, de que el vidrio en contacto con soluciones de ácido diluído a la vez que cede álcali, incorpora hidrógeno, como « agua de constitución ». Por lo menos, electrodos de dos años de antigüedad, sumergidos en agua de la cañería de Buenos Aires, han funcionado regularmente. Desde otro punto de vista, la relativamente alta solubilidad de este vidrio, tiene influencia en las determinaciones de pH de soluciones con poca capacidad « bufer ».

Después del empleo en cada determinación, el electrodo debe sumergirse otra vez en agua o « bufer » de pH no muy distante de los pH que se miden. Uno u otro temperamento es aconsejado por uno u otro autor; en términos generales, lo segundo es más conveniente porque no todos los electrodos tienen la misma fidelidad en responder rápidamente a variaciones bruscas de pH; lo fundamental es que las superficies del vidrio no se sequen <sup>(262)</sup>, bastando la desecación de una, para que se requiera un nuevo período de hidratación; pero, en todo caso, si se sumerge el electrodo, consecutiva y rápidamente, en soluciones de pH tan distantes como 2 y 8 (límites aceptados para su funcionamiento normal), siempre puede pensarse en la posibilidad de alguna desviación, que tiende a desaparecer con el tiempo de contacto (varios minutos), aunque, por otra parte, este tiempo necesario para la estabi-



lización, puede significar otro error para soluciones de muy baja capacidad « bufer », debido al álcali del vidrio. Si se lo emplea en soluciones de pH 1 o menos, o más de 8, pierde temporariamente su normalidad; pero en casos extremos de pH, o contacto prolongado, o temperaturas anormales, puede quedar inutilizado definitivamente.

Si el electrodo se emplea en líquidos o pastas que « ensucian » la superficie, se deberá limpiar con un pincel fino o un trocito de tela o papel de filtro mojado; algunos emplean alcohol y éter, otros mezcla crómica, otros mezcla sulfo-nítrica. El primer procedimiento no trae inconvenientes en el vidrio, pero puede ser insuficiente, si la capa de sustancia extraña adherida persiste hasta inactivar una parte de la superficie del vidrio; de los otros métodos el de la mezcla crómica es el que más fácilmente altera la normalidad del electrodo <sup>(247)</sup>, y a veces definitivamente, sobre todo si ha habido elevación de temperatura, pues, probablemente, se produce una adsorción de ion cromo en la superficie. El alcohol-éter, o la mezcla ácida, afectan menos, pero es común que se requiera varios minutos de contacto con la solución que se analiza para que se establezca el potencial. Es, entonces, necesario que cada operador, para cada tipo de problema que se presente, haga una comprobación por contralor repetido de la curva del electrodo. Estas indicaciones referentes a superficies sucias, en cuanto pueden alterar transitoria o definitivamente al electrodo, tienen que considerarse también para los casos en que se emplea un electrodo para soluciones de pH fuera de los límites en que funciona normalmente o en soluciones de solventes acuosos o mixtos. El empleo del electrodo de vidrio exige permanente vigilancia, sobre todo cuando se lo emplea alternativamente en líquidos distintos. Es recomendable, en casos especiales, hacer mediciones con más de un electrodo.

En cuanto a la influencia de la temperatura, también debe tenerse en cuenta; en soluciones con alto pH las temperaturas superiores a los 30° producen una alteración sensible de la superficie del vidrio y la solubilidad también aumenta. A veces, la alteración del electrodo es definitiva; otras, se puede recuperar la normalidad por sumersión en agua por horas o días.

En general, cuando el electrodo se emplea a una determinada temperatura, no responderá en seguida normalmente a otra temperatura (<sup>104a</sup>). Esto debe tenerse en cuenta, aparte de las diferencias de temperatura que puedan existir entre las diferentes partes de la pila total. Con referencia a la influencia de la temperatura sobre la resistencia del vidrio y en las fórmulas, véanse los capítulos correspondientes.

## II. — LA PILA, EN SU ASPECTO EXPERIMENTAL

**Electrodos de referencia.** — Como electrodo de referencia para combinar con la solución a analizar casi siempre se emplea uno de calomel, por significar mayor comodidad y exactitud; sin embargo podría emplearse, p. ej., uno de quinhidrona. Como referencia para la superficie opuesta de la membrana de vidrio existen varias posibilidades: emplear una solución « bufer » de pH conocido que se combina electrolíticamente a un electrodo de calomel; o una solución de HCl 0,1 M en la que se sumerge un hilo de plata recubierto de cloruro; o una solución « bufer », de pH que no necesita ser exacto, saturada con quinhidrona, y en la que se sumerge una lámina de platino u oro.

Otros electrodos se han propuesto, sin que se hayan vulgarizado: electrodo de Pb/PbCl<sub>2</sub> en solución de HCl (<sup>83</sup>) o de Pt/PtCl<sub>4</sub> en solución de HCl (<sup>189</sup>, <sup>194a</sup>). Hasta se ha empleado, pero no es aconsejable porque a veces resultan potenciales anormales, el poner una solución saturada de KCl directamente en contacto con la membrana de vidrio (<sup>116</sup>, <sup>251</sup>) y a continuación el electrodo de calomel saturado (así se elimina el potencial de difusión).

El electrodo de Thompson (<sup>233</sup>) es interesante; consiste en recubrir una de las superficies del vidrio de una capa de plata, por el método de preparación de espejos, y luego de una capa de cobre por electrólisis, estableciendo un simple contacto a presión con un cable metálico. En este caso el potencial de referencia se origina en el contacto vidrio-metal y sería del tipo « metal-óxido » o « metal-silicato ». Dentro de esta categoría también se ha propuesto la introducción de metal Wood u otra aleación dentro del electrodo (<sup>137</sup>, <sup>137a</sup>); hay patentes



análogas (<sup>7a</sup>, <sup>137a</sup>) y un electrodo tipo Thompson, con sustancia plástica para aumentar la resistencia, de la casa Schott & Gen. (<sup>130b</sup>).

Admitiendo, como es el caso general, que el electrodo combinado a la solución a analizar es de calomel, se estudiarán las características de los posibles sistemas de referencia para la otra superficie del vidrio. El electrodo de calomel, produce potencial de difusión, lo que no sucede con el de quinhidrona o el de plata; pero tiene la ventaja de que parcialmente se anula, respecto al otro electrodo de calomel, y además, eligiendo convenientemente el valor de la solución « bufer » de referencia, se puede regular la amplitud de la escala de voltajes del aparato de medida, puesto que si los electrodos son p. ej. saturados, se anulan sus potenciales. Así, para un pH de referencia 4, se tendrán f. e. m. de unos 180 mV para una solución de pH 1 ( $3 \times f$ ) e igual valor, cambiando la polaridad de la pila, para un pH 7. Esto significa que puede facilitarse la lectura con una escala no muy larga en el instrumento de medición. Con los otros dos electrodos, las fórmulas ya deducidas, indican que para un pH alto se tendría, en el caso del de Ag/AgCl una f. e. m. alta y para el caso del de quinhidrona esto resultaría para un pH bajo. Otra ventaja del electrodo de calomel reside en la estabilidad de su potencial. Desventaja aparente es que si se emplea un electrodo de forma común, resulta un poco molesto el montaje; sin embargo, se pueden construir electrodos que se adaptan directamente y hasta definitivamente (como lo hacen algunos fabricantes) al electrodo de vidrio.

Con los electrodos de plata o quinhidrona no se produce potencial de difusión, de modo que persiste sólo el que corresponde al otro electrodo de referencia (de calomel). Esto no se traduce indefectiblemente en un error mayor si se tiene en cuenta, aproximadamente, el valor de este potencial. El electrodo de quinhidrona es fácil de preparar, aunque no es estable. El de cloruro de plata es de larga estabilidad, siempre que se lo prepare convenientemente. Dentro de estas características principales, estos electrodos se prestan mejor para que formen una unidad con el electrodo de vidrio, de modo que en esa forma se facilite la operación de medición.

del pH; por lo demás, el de quinhidrona se presta para su preparación en pocos minutos.

El electrodo de calomel se emplea casi siempre saturado, puesto que es de fácil preparación; no hay peligro de variaciones de potencial por variaciones de concentración del cloruro potásico; puede aceptar temperaturas altas y hasta de 100°, por horas, sin que su potencial (el que le corresponde a la determinada temperatura) varíe más de 1 mV del que le está asignado (siempre que pase suficiente tiempo como para que desaparezca la histéresis); se conserva años sin que su potencial varíe más que algunas décimas de mV; no produce un alto potencial de difusión, ya que la misma solución de KCl saturado permite establecer el usual puente electrolítico. Por los demás, si bien su coeficiente de temperatura es algo superior al de los otros tipos de electrodo de calomel, esto no se traduce en error superior a los otros que gravitan en las mediciones con electrodos de vidrio.

Su preparación, simplemente consiste en introducir en el recipiente elegido, mercurio de grado conveniente de pureza (por lo menos corresponde el lavado usual con ácido nítrico) y en cantidad suficiente para que el hilo de platino que permitirá la conexión al exterior, quede cubierto (ya sea que penetre a través del vidrio, en la parte inferior del recipiente, ya que ese hilo atravesase un tubito de suficiente longitud, para que se pueda hacer la conexión por la parte superior); sobre el mercurio se vierte una pasta preparada agitando fuertemente, unos minutos, en un tubito de paredes gruesas, un poco de calomel puro, una gotita de mercurio y algo de la solución saturada de KCl; finalmente se agregan unos cristales del KCl sólido <sup>(252)</sup> y se completa el recipiente con la solución saturada del cloruro potásico, que no es necesario saturar previamente con calomel. El potencial obtenido, apenas preparado, es prácticamente el normal (dentro de pocas décimas de mV). Si el electrodo se agita, se producen pequeñas variaciones de potencial transitoriamente.

Las indicaciones expuestas bastan para operaciones comunes, puesto que la base fundamental del método de determinación del pH está en la curva de estandarización del electrodo con soluciones « bufer » de pH conocido. Por otra parte,



si se emplean dos electrodos auxiliares de calomel, preparándolos en iguales condiciones, sus potenciales, aunque pueden ser algo diferentes del real, al final se compensan. Para una preparación, como corresponde a trabajos de investigación científica, se debe purificar el mercurio por destilación; recrystalizar el cloruro potásico y preparar el calomel por electrólisis o por precipitación de nitrato con HCl y lavarlo por

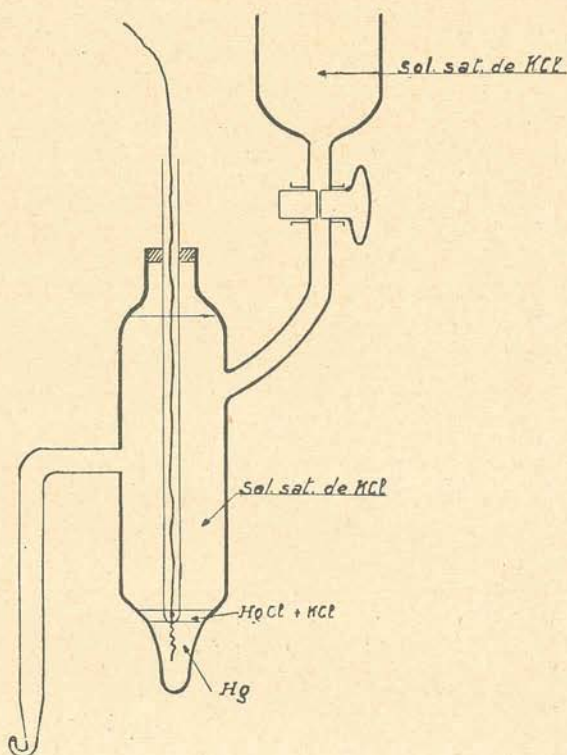


FIG. 14. — Forma común de electrodo de calomel.

agitación con solución de KCl (M) y mercurio; con estas precauciones, el potencial llega a tener la exactitud de  $\pm 0,01$  mV.

En cuanto a las formas que puede darse al recipiente del electrodo de calomel, existe mucha variedad. El tipo de la figura 14, lleva depósito de solución de KCl, para poder pu-

rificar fácilmente el puente electrolítico, o sea la rama curva que termina en una extremidad más fina y con el orificio hacia arriba para disminuir la difusión del KCl en la solución que se analiza. El conductor metálico que sale del mercurio, puede pasar por un tubo como indica la figura (con soldadura del hilo de platino, que está en contacto con el mercurio, a un hilo de cobre; o si no, introduciendo dentro del tubo un poco de mercurio común); en este caso debe observarse des-

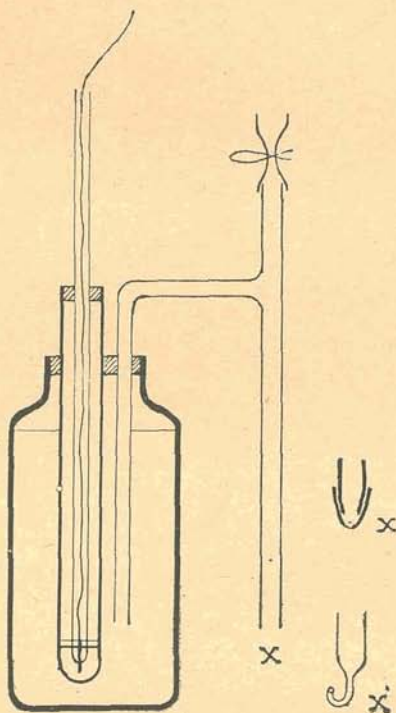


FIG. 15. — Forma de electrodo de calomel, fácil de construir con piezas simples. En X se indican dos posibilidades de terminación (curvado, o esmerilado).

pués de un tiempo si no pasa líquido al interior de este tubo, por deficiente soldadura del platino al vidrio; o también se puede atravesar por la parte inferior un hilo de platino fuerte y preferiblemente curvado, de modo que el contacto se podrá hacer simplemente con una pinza metálica unida a un cable. En este caso el depósito de ClK puede ser un embudo común de decantación, que ocupará el lugar del tubo de la figura.



La figura 15 representa un electrodo de calomel que se prepara con un frasco de boca ancha, un tubo de ensayo y un tubo de vidrio de dos ramas, como indica el croquis, que sirve de puente electrolítico y que se carga aspirando y luego cerrando con la pinza indicada. La extremidad de este puente termina como indica X, o esmerilado, según Y; esto último permite que el puente electrolítico se establezca a través de la película de solución de KCl (no debe vaselinarse).

Otras dos formas se indicarán: la de la figura 16 ocupa

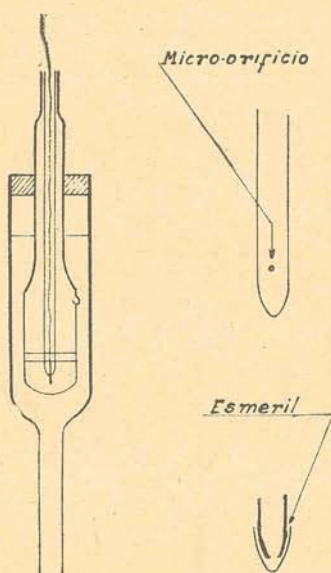


FIG. 16. — Forma de electrodo de calomel, tipo alargado, cómodo para introducir directamente en el interior del electrodo de vidrio. La extremidad inferior puede terminar en una punta esmerilada o con un pequeñísimo orificio.

poco lugar y es de fácil adaptación permanente al electrodo de vidrio. Como se observa, el puente electrolítico viene a ser la parte de la envoltura del verdadero electrodo interior que tiene comunicación por un pequeño orificio. Si se quiere que el electrodo no se altere en el caso de que se invierta, se le puede adaptar un trozo de tejido para retener la pasta de Hg, HgCl y KCl (figura 17). La extremidad del electrodo que se introducirá en la solución puede ser esmerilada o puede

tener lateralmente, como se indica en el croquis, un micro-orificio (como lo tienen electrodos de la casa Leeds y Northrup, de N. América), el cual permitiendo la conducción eléctrica sólo deja pasar una cantidad infinitesimal de solución de KCl (estando lleno de la solución de KCl y sumergiéndolo en agua varias horas, ésta dará una reacción apenas perceptible de ion  $\text{Cl}^-$ , con  $\text{AgNO}_3$ ). En otros electrodos la conducción se realiza por un orificio lateral más grande tapado por un aro esmerilado que permitirá la formación de la película de solución. La figura 17 indica la posibilidad de agregar una tubuladura en la parte superior, para poder introducir directamente, o adaptándole un depósito, la solución de KCl.

*Tipo Leeds y Northrup*

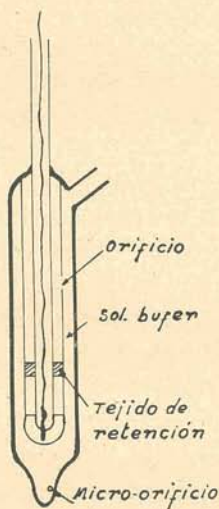


FIG. 17. — Forma de electrodo de calomel, semejante a la de la fig. 16; con tejido que mantiene en su lugar al Hg y  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , a pesar de cualquier agitación.

Las superficies esmeriladas como medio de formar puente electrolítico son muy cómodas y basta dejar escurrir periódicamente algunas gotas de solución de KCl para purgar la junta. El sistema del micro-orificio es fácil de construir pero debe cuidarse que cuando no esté en uso, el electrodo permanezca sumergido en una solución de KCl casi saturada para evitar que se formen cristales de sal en el orificio, lo



que aumentaría considerablemente la resistencia y, lo que es más grave, produciéndose potenciales anormales. En el caso de que se formen esos cristales, se debe desmontar el electrodo y sumergirlo en agua hasta la disolución de los mismos. Los potenciales de difusión obtenidos con estos sistemas prácticos no son muy constantes ni normales, pero mediante el sistema de trabajo de calibración del electrodo de vidrio con soluciones de pH conocido, los errores disminuyen; por otra parte, si se emplearan dos electrodos de calomel para formar la pila, se procurará que los dos produzcan un tipo semejante de puente.

Para el caso de electrodo que se combina a la solución « bufer » de referencia, cualquiera de los tipos indicados puede servir, aunque se dará preferencia a aquéllos que permitan un montaje permanente con el electrodo de vidrio. Para este caso se ha propuesto también, según se dijo anteriormente, cargar el electrodo de vidrio con la misma solución de KCl saturado, de modo que se elimina el potencial de difusión.

El electrodo de cloruro de plata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) se prepara con un alambre de plata (1 mm de diámetro), pulido, lavado con solución diluída de álcali, luego con agua y unos instantes con ácido nítrico diluído, y otra vez con agua; finalmente se electroliza durante 1 hora, o fracción, en solución diluída de ácido clorhídrico, funcionando como ánodo, y con una intensidad de corriente de 2 a 4 mA. El electrodo se conserva en agua o en la solución de  $\text{HCl}$  0,1 M; se lo monta mediante un tapón, de parafina, que se aplica en su extremidad no recubierta de  $\text{AgCl}$ . También se lo puede preparar con un alambre de platino previamente fijado a un tubo de vidrio, en el que se introducirá mercurio para la conexión. Esta soldadura debe ser a prueba de filtraciones. En este caso el extremo libre del alambre se trata primeramente por  $\text{HNO}_3$  concentrado caliente (si es necesario, se tratará antes por mezcla crómica caliente) y, después del lavado, se electroliza durante varias horas en solución de cianuro argéntico, a algo menos de 10 mA; se lava mucho tiempo con agua (horas o días), para eliminar el resto de cianuro, y se termina con la electrólisis anódica como en el caso anterior. (Un lavado deficiente puede produ-



cir pequeñas oscilaciones en su potencial). El electrodo de plata se conserva bien si ha sido preparado según las indicaciones anteriores, pero si la capa de  $\text{AgCl}$  no está bien fijada, puede alterarse de repente. El electrodo preparado de acuerdo con estas indicaciones da un potencial que sólo se diferencia en algunas décimas de mV respecto del que se prepara con mayores cuidados para trabajos de precisión.

El electrodo de quinhidrona (<sup>159</sup>, <sup>160</sup>) es el más conveniente para poder obtener en algunos minutos un electrodo de referencia de conexión con la solución de referencia de pH aproximadamente conocido, de modo que con un electrodo de calomel de forma cualquiera, para combinar con la solución de análisis, se tienen los elementos necesarios para la formación de la pila. Se notan a veces algunas anomalías, máxima si se emplea solución de  $\text{HCl}$  (<sup>98</sup>). El electrodo de quinhidrona se prepara con una solución « bufer » de pH 2 a 6, a la que se agrega un ligero exceso de quinhidrona y en la cual se sumerge una lámina de platino u oro de 0,5 a 1  $\text{cm}^2$  de superficie, fijada a un tubo de vidrio como se acostumbra generalmente para hacer la conexión hacia el exterior. La lámina metálica se debe previamente limpiar con mezcla crómica o sulfonítrica, lavar bien con agua y pasar por la llama de alcohol. El potencial que adquiere es estable a partir de pocos minutos y se mantiene estable un tiempo variable. En esto último reside el inconveniente de este electrodo, pues, en rigor, no puede garantizarse estabilidad más allá de algunas horas, operando sin mayores precauciones que las indicadas (sin perjuicio de que pueda llegar a mantenerse varios días); por lo tanto se debe renovar cada día, repitiendo la limpieza indicada de la lámina metálica.

Si se elimina por calentamiento la mayor parte del oxígeno disuelto de la solución « bufer », antes del agregado de la quinhidrona, y si después de saturarla con ésta, se separa el exceso que se deposita y, finalmente, se la introduce en el electrodo de vidrio evitando entrada de aire (aparte del poco que queda en la parte superior del tubo), la conservación llega a ser de meses.

Como se estableció al estudiar las fórmulas de f. e. m. de las pilas empleando el electrodo de quinhidrona, se puede



emplear, teóricamente, cualquier « bufer », puesto que el potencial de la superficie del vidrio es de igual valor al de la quinhidrona y en oposición; basta que el pH de la solución « bufer » esté comprendido entre los límites en que la quinhidrona no se altera, aunque el HCl (0,1 M) de pH 1,08 parece reaccionar lentamente con la quinhidrona. Prácticamente conviene emplear soluciones « bufer » de pH 2 a 6, pero aún así a veces se observan diferencias de mV o décimas de mV, en el potencial (es decir en la f. e. m. de la pila total) si se cambia una solución « bufer » por otra, manteniendo la misma solución en el otro lado del vidrio. También pueden observarse pequeñas diferencias si se deja o se separa por filtración (o centrifugación) el exceso de quinhidrona. Esto, en resumen, no tiene influencia en los resultados experimentales, debido a que en cada caso se debe establecer la curva del electrodo; pero todas las observaciones expuestas significan causas posibles de inconstancia.

De los otros elementos de referencia, sólo se hará mención al de Thompson ya citado. Se han publicado opiniones favorables, en cuanto a su aplicación (<sup>21</sup>, <sup>22</sup>, <sup>232</sup>), pero también, según otros autores, los datos no son siempre fieles (<sup>188</sup>, <sup>189</sup>, <sup>230</sup>). No sería posible formarse opinión definitiva frente a los escasos estudios realizados; de cualquier modo, aparte del aspecto interesante, prácticamente no ofrece ventajas frente a los de uso corriente, máxime que no hay datos respecto del tiempo de constancia de su potencial.

**Formación de la pila y detalles para la medición de la f. e. m.** — La disposición más simple para formar pilas con electrodo de vidrio se representa en las figuras 1 ó 2, las cuales ya han sido comentadas anteriormente. El electrodo de vidrio de ampolla o de disco de vidrio puede sustituirse por cualquier otro tipo, como los que representan las figuras 5, 6, 7, 8, 10, 13, 13 b; de éstos son menos convenientes para hacer volumetrías, los de las figuras 7, 8 y 10. Como electrodo de referencia interior para adaptar a las formas indicadas de electrodos de vidrio, puede servir ya sea uno de calomel o de plata o quinhidrona, sin perjuicio de las otras posibilidades. Como electrodo de referencia exterior, es decir aquel que se unirá



electrolíticamente con la solución que se estudia, generalmente se emplea uno de calomel, cuyas formas más comunes, aplicables también al interior del electrodo de vidrio, aparecen en las figuras 14, 15, 16 y 17.

Admitiendo que se operará con las formas sencillas de las figuras 1 ó 2, se introducirá en el vaso la solución cuyo pH se desea conocer y luego en ella se sumerge el electrodo de vidrio que previamente se ha llenado con la solución de referencia, de acuerdo con lo que se ha indicado en el capítulo correspondiente a electrodos de referencia; esta solución interior llegará a un nivel tal que cubra totalmente la parte activa de vidrio y sin llegar muy cerca del borde superior del tubo soporte; este nivel se mantendrá aproximadamente cada vez que se cambie la solución interior, pues pueden producirse pequeñas diferencias de potencial por diferencias de presión hidrostática, aparte de que también puede llegar a influir una variación de aislación a lo largo de las superficies interior y exterior del tubo soporte del electrodo de vidrio. Este electrodo se sostiene, sin que toque las paredes del recipiente y cuidando la aislación en el punto en que la pinza lo asegura; la solución a analizar debe cubrir totalmente la superficie de vidrio activa <sup>(261)</sup> y llegar a una altura aproximadamente igual en todas las determinaciones que se realicen sucesivamente.

Se cuidará la limpieza, sobre todo de la parte exterior del tubo soporte del electrodo de vidrio, para evitar deficiencias de aislación; también se cuidará la limpieza y, en general, la alta aislación del tubito que forma el puente electrolítico que conduce al electrodo de calomel (o del tubo que sobresale del mismo electrodo de calomel, si se emplea un tipo que se sumerge directamente dentro del electrodo de vidrio) o, aún, del tubo que conduce en su interior al alambre metálico, para el caso de electrodos de quinhidrona o de plata. Si se emplea un electrodo de vidrio que lleva permanentemente su electrodo de referencia interior, éste deberá adaptarse con un tapón de parafina u otro medio aislante, y en tal caso sólo deberá cuidarse la limpieza y aislación de la parte exterior.

El puente electrolítico correspondiente al electrodo de calomel exterior se sumergirá en la solución que se analiza;



en este sentido, es más cómodo el empleo del tipo de electrodo de calomel forma tubular que directamente se introduce en la solución. Se tendrán en cuenta las mismas precauciones de aislación ya mencionadas. Es importante que no existan cristales de KCl sólido en la zona en que se establece el contacto electrolítico, particularmente para los casos en que ese contacto se establece a través de un micro-orificio. Se evitarán también burbujas de aire en la zona de contacto y a través de todo el puente electrolítico, y se cuidará que no haya difusión acentuada de la sol. de KCl. La temperatura será uniforme en toda la pila y también con anterioridad a la formación de la pila misma, puesto que debido a fenómenos de histéresis, el electrodo de vidrio con su electrodo interior de referencia y, en particular, el electrodo de calomel, no adquieren instantáneamente los potenciales que corresponden a cada temperatura. Si bien se pueden hacer determinaciones de pH en soluciones a temperatura diferentes de la del electrodo de referencia, los datos obtenidos, a pesar de las correcciones que se introduzcan, quedarán afectados de un error indeterminado y sólo podrán tener un cierto valor comparativo.

Instalada la pila completa, se conectarán los polos al aparato de medición, efectuándose la operación de acuerdo con las características del tipo de aparato que se emplee; pero, en general, considerando que estas pilas tienen una alta resistencia, se tendrá en cuenta la alta aislación entre los puntos donde están los terminales de la pila en el aparato y también la eliminación de cargas electrostáticas; en aparatos a válvula se comprobará la ausencia de influencias de inducción.

**Causas de error.** — Pueden provenir de la pila o del aparato de medida. Los aparatos del comercio a válvula, generalmente están acompañados del electrodo de vidrio con su electrodo y solución interior de referencia, formando una unidad (a veces difícilmente desmontable), y también el recipiente para la solución a estudiar y el electrodo de calomel exterior. A menudo la pila queda encerrada en una parte del aparato de medición y además la escala del aparato sólo está graduada en pH para una particular temperatura (25°), sin escala en milivoltios. De este modo la operación previa

consiste en introducir en el recipiente una solución de pH determinado y, a la temperatura en cuestión, mediante los controles del aparato, se hace coincidir el indicador de la escala con el valor de ese pH. Lo que así se consigue es obtener, en el potenciómetro del aparato, una f. e. m. igual a la que da la pila formada, la cual no sólo depende de los pH de las soluciones interior y exterior y de los electrodos de referencia, sino también de la asimetría del electrodo de vidrio y de los potenciales de difusión. La escala, en pH, del aparato, se gradúa sobre la base de  $a \pm \frac{\Delta \text{f.e.m.}}{\Delta \text{pH}}$ , siendo  $a$  la f. e. m.

de referencia indicada; es decir que se incrementa el valor  $f$ , en milivoltios, para cada unidad de pH (a la indicada temperatura).

Mediante este método, si bien se elimina el factor asimetría del vidrio y también, en parte, el de los potenciales de difusión, no se tiene garantía de que se cumpla, para el electrodo de vidrio, la relación mencionada; como que, efectivamente, es común encontrar diferencias con el valor  $f$  teórico, máxime si el electrodo es antiguo.

Es recomendable, por lo tanto, ensayar con varios valores de pH, para establecer si las lecturas de la escala corresponden. En caso contrario, el descubrimiento de anomalías debe encararse ante todo con el estudio de la pila, considerando posibles imperfecciones en los electrodos de referencia (p. ej. interrupción de los puentes electrolíticos) o en el electrodo de vidrio mismo; así, puede ser necesario hasta desmontar la unidad electrodo de vidrio con su electrodo interior de referencia (lo que a veces es dificultoso) y montar el sistema con un nuevo electrodo de vidrio o de referencia, lo que sólo será posible si los prospectos de fábrica indican detalles de composición.

Si el aparato acusa irregularidades, la cuestión sólo podrá ser encarada por quien conozca el circuito. En todo caso operando con aparato de escala en milivoltios (con o sin escala en pH) será fácil establecer su comportamiento operando con pilas constituidas con dos soluciones con electrodos de quinhidrona (unidos por un puente electrolítico) y de f. e. m.



conocidas, de acuerdo con los respectivos pH de las soluciones. Este ensayo se completa, interponiendo entre cada uno de los polos de la pila y el punto de contacto al aparato, una resistencia de valor aproximadamente del orden de la resistencia del electrodo de vidrio que se empleará. Así se descubrirán fallas del sistema por « pérdidas de fuga », o inducción, o cargas electrostáticas, etc., y se comprobará si conviene operar sobre plancha metálica « a tierra », o « blindar ».

Las lecturas en el aparato deben indicar estabilidad, cuando se opera con « bufer » comunes cuya composición no afecta al vidrio; esta estabilidad se adquiere a los pocos segundos de contacto del vidrio con la solución, salvo que anteriormente se hubiera operado con un pH muy diferente del actual, en cuyo caso puede pasar 1-2 minutos. Tampoco debe notarse variación si se mueve el electrodo <sup>(89)</sup>. Con soluciones cualesquiera puede no haber estabilidad si ellas tienen poca capacidad « bufer » (p. ej. agua destilada), lo que significará la necesidad de operar con « líquido corriente »; o si atacan la superficie del vidrio (fluoruros) o se forman potenciales mixtos (p. ej. iones alcalinos). En casos dudosos conviene operar con otro electrodo de vidrio, para discernir si el primero funciona o no anormalmente (aparte de tener la seguridad en los electrodos de referencia).

Si la técnica de medición empleada consiste en medir milivoltios y comenzando, naturalmente, con soluciones « bufer » de valor conocido para calibrar el aparato, lo fundamental no es precisamente que un valor de f. e. m. obtenido con una « bufer » sea igual al teórico (si se conocen los potenciales individuales de los electrodos de referencia), sino que se obtenga, para una serie de « bufer », un incremento  $\Delta \text{f.e.m.} / \Delta \text{pH} = f$ , suficientemente constante y de valor próximo al teórico, para la temperatura de trabajo (puede tolerarse hasta algunos diezmilésimos en el valor de  $f$ , según el grado de exactitud posible o exigido)

**Otros modos de formación de la pila.** — Dentro de los detalles de operación expuestos, será fácil deducir la técnica para cuando se emplean los aparatos representados en las figuras 9, 11, 12 y 13a, que permiten operar con pocos mililitros, o décimas, de solución. En estos casos, deberá cuidarse, particularmente para soluciones de poca capacidad bufer, que no

se produzca variación de pH por acción del vidrio mismo; en consecuencia, se harán mediciones con la mayor rapidez compatible con la seguridad de que la f. e. m. observada no sea afectada por una histéresis del electrodo. La figura 18 señala el dispositivo propuesto por Morton <sup>(160)</sup>, muy útil, y del cual se han propuesto algunas modificaciones <sup>(114, 115)</sup>. El mismo Morton lo emplea, con variantes de detalle para el caso de determinaciones con « líquido corriente » (casos de mediciones en soluciones de baja capacidad bufer o para mediciones continuas). La figura 19 indica un recipiente de este tipo que es de fácil construcción, adaptando a una cuba simple, con alargamiento, una llave de tres vías (por fusión, o con un trozo de tubo de goma de paredes gruesas); para operar, estando el recipiente vacío, se dispone la llave en la posición *A* y se hace pasar solución de KCl del electrodo de calomel (del tipo de la figura 14) hasta apenas arriba de la llave, eliminando las burbujas de aire del tubo de goma que conecta a ese electrodo con la cuba; luego se gira la llave 180°, pasando a la posición *B*, con lo cual se puede lavar el interior del recipiente con la solución en estudio; después se gira 90°, cerrándose la comunicación, se carga con la solución y se sumerge en ella el electrodo de vidrio (con su electrodo interior de referencia) sostenido por un tapón de parafina o de corcho parafinado. En esta forma queda listo el sistema para la medición, ya sea con la llave cerrada si no está vaselinada, porque la película de solución de KCl es suficiente para formar contacto electrolítico (aunque el potencial de difusión así establecido puede acusar pequeñas variaciones), o si no, si se desea un contacto electrolítico de superficie plana, se gira lentamente la llave hasta llevarla a la posición *A* (estando cerrada la llave del electrodo de

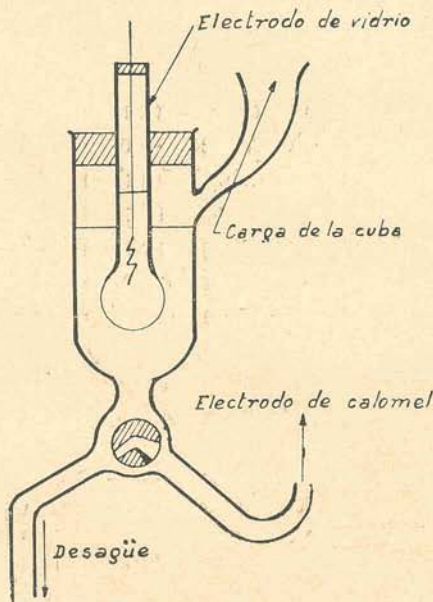


FIG. 18. — Sistema Morton.



calomel). La posición de la zona de separación de las dos soluciones depende de la altura que tiene el electrodo de calomel respecto de la cuba.

En la figura 18 se puede adaptar de modo fijo el electrodo de vidrio (Morton) para disminuir peligros de rotura; la carga de la cuba se efectúa por el embudo lateral.

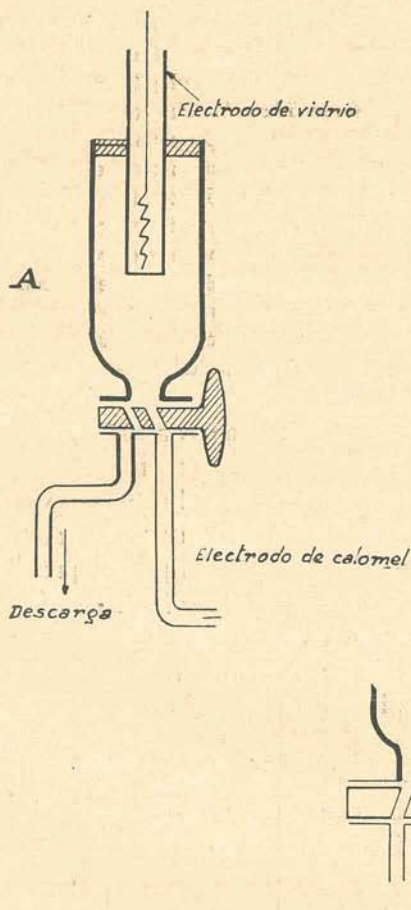


FIG. 19. — Sistema semejante al de Morton. A y B indican las dos posiciones de la llave para la operación de carga y medición de f. e. m.

Para determinaciones con « líquido corriente » (soluciones de poca capacidad bufer), se pueden emplear los tipos de las figuras 18 y 19, y aún los de las figuras 1 y 2, de modo que la medición se efectúe renovándose la solución continuamente y a una velocidad tal que se obtenga f. e. m. constante.

En particular para sangre se han propuesto <sup>(122, 171b)</sup> jeringas de inyecciones (1.5 ml); no se aprovecha el cuerpo interior porque la clase de vidrio no permite adherirlo por fusión al vidrio Corning; de modo que se prepara un nuevo émbolo con tubo de vidrio blando, al que se adhiere en un extremo la membrana de vidrio Corning, según el método de McInnes y Dole. De este modo, adaptándole la aguja, se puede directamente introducir la sangre; se quita la aguja y se sumerge la extremidad en el puente electrolítico de solución de KCl que comunica con el electrodo de calomel. Procedimiento semejante es el que consiste en adaptar una aguja de inyecciones a un aparato como el de la figura 11, que contiene interiormente el electrodo de tipo McInnes y Dole o uno de pequeña ampolla de Haber <sup>(169)</sup>.

Para tipos de uniones electrolíticas y otros detalles véase el capítulo de « Preparación y tipos de electrodos de vidrio ».

Para termostatar, se puede emplear un baño que mantenga constancia de temperatura en el electrodo de vidrio con su electrodo interior y en la solución, o, mejor, incluyendo también al electrodo de referencia exterior. En este último caso conviene termostatos de aire o aceite para evitar inconvenientes de conductibilidad; también debe cuidarse que el mecanismo del termóstato no influya sobre el aparato de medida <sup>(193a, 210, 211)</sup>.

En relación a las pilas formadas con electrodo de vidrio conviene considerar otros factores que, si bien no se tienen mayormente en cuenta en mediciones de rutina, pueden llegar a cierta significación; aparte de que, de todos modos, deben estudiarse, en cuanto ellos intervienen por su propia naturaleza, y de su debida interpretación puede derivar un mejoramiento en la técnica. Ellos son el potencial de asimetría, la aislación entre los polos de la pila, la resistencia del electrodo y los potenciales de difusión.

**Potencial de asimetría.** — El potencial, o f. e. m. de asimetría, es la diferencia entre la f. e. m. de una pila formada con electrodo de vidrio y la misma solución interior y exterior y la f. e. m. de esa pila, pero sin la membrana de vidrio. Es evidente que si las dos superficies del vidrio actúan exactamente igual que electrodos de hidrógeno, siendo las soluciones de contacto del mismo pH, los dos potenciales  $E_{v_1}$  y  $E_{v_2}$  se anulan y, por lo tanto, la pila tendrá una f. e. m. igual a la que tendría si no existiese el vidrio. Esto no pasa con los electrodos en general, y así aparecen potenciales de asimetría que en el mejor de los casos importan algunas décimas de mV.

Se los determina, comúnmente, formando la pila con dos eléc-



trodos de calomel o sino con uno de Ag/AgCl y otro de calomel; de modo que se tiene, para el primer caso, los pares de pilas:

$$1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Hg/HgCl/KCl, sat.//sol. pH}_1\text{/vidrio/sol. pH}_2\text{/KCl, sat./HgCl/Hg} \\ \text{Hg/HgCl/KCl, sat.//sol. pH}_1\text{/KCl, sat./HgCl/Hg} \end{array} \right.$$

y

$$2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Hg/HgCl/KCl, sat.//sol. HCl, 0.1 M/vidrio/sol. HCl, 0.1 M/AgCl/Ag} \\ \text{Hg/HgCl/KCl, sat.//sol. HCl 0.1 M/AgCl/Ag} \end{array} \right.$$

El primer sistema es preferible porque se puede determinar la asimetría a distintos pH, la cual para electrodos de baja asimetría y que funcionen normalmente como electrodos de hidrógeno, es constante o difiere en pocos mV, dentro de los límites de pH en que el vidrio actúa con fidelidad. Se supone que al hacer la medición de las dos pilas del par, se mantienen potenciales de difusión constantes.

Generalmente, la asimetría es mayor en los electrodos recién contruídos y va disminuyendo después de horas o días <sup>(142)</sup>, hasta permanecer casi estable.

Una alta asimetría no significa que el electrodo no sea utilizable; así, en tipos de electrodos espiralados <sup>(150)</sup>, la asimetría llega a unos 100 mV, bajando algo por envejecimiento.

Los electrodos del tipo McInnes y Dole, producen, en general, baja asimetría (1 a 3 mV), como también los de ampolla bien soplada. A menudo, los vidrios de composición diferente al de McInnes y Dole, producen asimetrías más elevadas. Con vidrio tipo pueden obtenerse asimetrías anormales cuando el electrodo tiene mucho espesor, o la forma no es plana o regular en su forma geométrica, o el espesor no es uniforme; cuando se deja secar el electrodo <sup>(262)</sup> o ha estado en contacto con soluciones salinas concentradas o solventes no acuosos, o cuando pasa corriente apreciable a través de la pila en que interviene el electrodo (p. ej. cuando se hacen mediciones de resistencia eléctrica). El tratamiento térmico en la preparación del electrodo tiene alguna influencia en la asimetría, pero generalmente por acción de envejecimiento en solución



acuosa tiende a normalizarse. La temperatura de las soluciones en que se emplea el electrodo puede producir variaciones de asimetría; pero no hay reglas de relación entre estos factores (<sup>35</sup>, <sup>63</sup>, <sup>134</sup>), aunque los electrodos con alta asimetría inicial tienden a disminuirla si se los pone en contacto con soluciones tibias; con baja asimetría, una elevación de temperatura tiende a aumentarla, pero luego baja paulatinamente.

La medición del potencial de asimetría no es indispensable; más bien se la realiza para tener una información complementaria, puesto que lo que da la pauta para la aceptación de un electrodo es la regularidad de su acción frente a variaciones de pH. En todo caso, si se desea calcular la f. e. m. neta de una pila de electrodo de vidrio, se restará el valor del potencial de asimetría de la f. e. m. directamente obtenida, si la polaridad de la pila es la misma tanto en la medición de la asimetría como en la del ensayo con la solución cuyo pH se investiga; y recíprocamente.

Respecto de las causas de la asimetría, se supone que puede ser debida a irregularidades mecánicas o físicas en las superficies del vidrio o a torsiones internas que se traducen en alteraciones del retículo semi-cristalino. La forma de las superficies (cóncava o convexa), tendría cierta influencia en los casos de electrodos de ampolla (<sup>104</sup>, <sup>105</sup>); algunos atribuyen a cada porción de superficie del vidrio en contacto con la solución, una función determinada, es decir un valor de  $f$  específico, de modo que considerando el término medio de los valores de  $f$  para las superficies interior y exterior del electrodo en contacto con las respectivas soluciones, resultaría una diferencia que se traduce en la asimetría (<sup>261</sup>). Recientemente Hamilton y Hubbard (<sup>97</sup>), estudiando la capacidad de adsorción de colorantes, de las superficies interior y exterior de un electrodo de vidrio, encuentran diferencias, que atribuyen al modo de preparación del electrodo; y esto, probablemente, tenga relación con la asimetría.

**Aislación entre los polos de la pila.** — Este detalle puede descuidarse y con ello producirse errores importantes. Efectivamente, si en la figura 20,  $E$  representa una pila cuyos terminales de polo  $a$  y  $b$  se conectarán al potenciómetro o



electrómetro, suponiendo que la resistencia  $R_s$  conectada en paralelo es enormemente grande (como puede serlo el aire seco), la f. e. m. obtenida en el potenciómetro (sin pasaje de corriente) será la real, e independiente del valor de la resistencia interna  $R_v$  de la pila  $E$ ; pero si  $R_s$  es suficientemente baja como para permitir cierto paso de corriente a través de ella, la f. e. m. obtenida será, en rigor, la caída de tensión

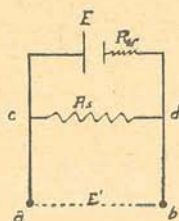


FIG. 20. — Influencia de falta de aislación entre los polos de la pila, que establece una cierta conductibilidad que puede identificarse con la resistencia en paralelo  $R_s$ .

que experimenta la pila entre los extremos  $c$  y  $d$  de la resistencia de shunt, puesto que se tendrá un circuito en que intervienen  $R_v$  y  $R_s$ ; de modo que puede establecerse la relación  $E/(R_v + R_s) = E'/R_s$ , donde  $E'$  es la f. e. m. que aparecerá en la medición. De esta relación deriva

$$E' = E \frac{R_s}{R_v + R_s}$$

lo que indica que se producirá un error por defecto.

Así, suponiendo que la pila  $E$  con electrodo de vidrio, tiene  $10^7$  ohms de resistencia y que, como consecuencia de falta de aislación, se establece una resistencia de shunt  $R_s$  de  $10^9$  ohms, tendríamos  $E' = 0,99 E$ , lo que significa un error de 1 % en los valores de f. e. m. La influencia de la falta de aislación ha sido estudiada particularmente, por Morton <sup>(170)</sup> y otros <sup>(4, 126, 134, 213)</sup>.

Aquí se nota que tanto más deberá cuidarse la aislación, es decir tratar que  $R_s$  sea muy grande con relación a  $R_v$ , cuanto mayor sea la resistencia del electrodo. Aparte del error anterior, todo paso de corriente a través de la pila produce una cierta polarización del electrodo de vidrio, en sus dos superficies,

y como la resistencia de éste es alta, la reversibilidad no es instantánea, pudiendo llegar a una sensible irreversibilidad si la corriente es relativamente alta, con el resultado de que se sumará otro error por defecto. Una alta resistencia también produce acumulación de cargas electrostáticas en el vidrio, lo que se traduce en demoras en conseguir el equilibrio en el sistema de medición de la f. e. m. de la pila.

Prácticamente debe cuidarse que no exista una película de humedad o de cualquier depósito conductor que se forma por el polvillo atmosférico o el contacto repetido con los dedos, en la parte exterior de la superficie del vidrio de los electrodos; la corriente pasaría de un polo a otro de la pila a través de esa película, incluyéndose en este nuevo circuito a la superficie de la solución, y las pinzas del soporte; esto, además, puede crear una f. e. m. extraña debida a los potenciales de contacto. Periódicamente debe limpiarse, sobre todo, la superficie exterior del electrodo de vidrio, con alcohol y éter, y secando con corriente de aire seco y tibio. En días de mucha humedad deben extremarse las precauciones, pudiendo llegar a ser necesario barrer la superficie exterior del electrodo con una suave corriente de aire desecado, a temperatura ordinaria; si esto es o no necesario, lo dirá el hecho de que la aplicación de esta corriente de aire permita obtener una lectura estable en el aparato de medida, suponiendo que sin ella se notaban variaciones (admitiendo dos condiciones previas: que el aparato de medida funcione bien y que el electrodo de vidrio responda correctamente en sus potenciales, frente a la solución en que actúa). Otro indicio de que exista una resistencia de shunt que produce error por defecto, se puede tener si los incrementos de f. e. m. obtenidos para cada variación de una unidad de pH de variación en las soluciones « bufer » empleadas en la estandarización del electrodo son inferiores al valor normal e iguales a lo que resultaría de multiplicar el incremento real del electrodo por el coeficiente  $R_s/(R_v + R_s)$ . También debe agregarse que si intervienen resistencias apreciables de shunt, debido a defectos de limpieza del tubo soporte del electrodo de vidrio, se notarán diferencias de f. e. m. si se sumerge más o menos ese soporte en la solución (supo-



niendo, naturalmente, que en todos los casos la membrana activa esté completamente sumergida).

Con las debidas precauciones no es necesario recurrir a otros medios para evitar errores de esta naturaleza. En tal sentido es innecesario el uso de la parafina para recubrir la parte exterior del tubo soporte del electrodo de vidrio, y hasta puede ser contraproducente si, con el tiempo, esta capa de parafina se recubre de una capa de impurezas. Se ha propuesto también un tubo de sostén de ámbar para el electrodo <sup>(126a)</sup> o hacerle al tubo de vidrio soporte una doble rama para aumentar su longitud <sup>(236)</sup>.

**Resistencia del electrodo de vidrio.** — La característica fundamental que interesa desde un punto de vista práctico es que un electrodo responda normalmente a las variaciones de pH de las soluciones con las que se pone en contacto. Sin embargo puede interesar el conocer su resistencia eléctrica como elemento de juicio para relacionarla con otras particularidades, p. ej. asimetría, regularidad de funcionamiento y « pérdidas de fuga ». Se la determina aproximadamente formando la pila con el electrodo de vidrio, dos electrodos de calomel iguales y la misma solución interior y



FIG. 21. — Medición de la resistencia de la pila.

exterior; y se aplica a esta pila una f. e. m. de una batería, intercalando en el circuito un galvanómetro de adecuada sensibilidad. Si el galvanómetro tiene sensibilidad conocida, se podrá deducir la resistencia del electrodo, despreciando la resistencia interna de la batería exterior, la de los electrodos auxiliares, la del líquido y la del galvanómetro, que son pequeñas con respecto a la del electrodo de vidrio. Por este método se requiere un galvanómetro de tanto más alta sensibilidad cuanto menor sea la tensión externa que se aplique; además a mayor valor de esta tensión mayor peligro de polarización anormal del electrodo de vidrio, lo que conduce, así, a datos erróneos. Para hacer la operación se tendrá cuidado en aplicar sucesivamente tensiones crecientes y proteger el galvanómetro, para evitar que éste se deteriore en el caso de que el electrodo tenga una resistencia muy inferior a la que se presume (caso de fisuras en el vidrio). Siendo este método aproximado, basta establecer el valor de la tensión de la batería que se aplica, mediante un voltímetro.

Más conveniente es hacer la medición, de acuerdo con lo que indica el circuito de la figura 21, en que  $E$  es una pila de f. e. m. conocida (1 a 2 V),  $R_v$  es la resistencia del electrodo (lo que representa a la pila total) y  $r$  una resistencia que no debe ser muy baja con relación a  $R_v$  y a través de la cual se producirá una caída  $e$  de tensión. Se tendrá:  $E/(R_v + r) = e/r$ , de donde  $R_v = r(E - e)/e$ ; de modo que midiendo con el aparato de que se disponga (potenciometro con galvanometro de alta sensibilidad o electrómetro) la caída de tensión  $e$  que se produce en la resistencia conocida  $r$ , se podrá deducir  $R_v$ . Para la deducción de la fórmula se ha supuesto que la resistencia del vidrio es muy superior a la de las otras partes de la pila y a la de la pila de alimentación  $E$ , y que el potencial de asimetría del vidrio es pequeña con relación a la tensión de  $E$ ; este último factor puede eliminarse midiendo con el mismo aparato la f. e. m. neta sin cerrar el circuito con la resistencia  $r$ , de modo que así se tendrá el valor real de  $E$  que interviene en la fórmula.

Las mediciones de la pila con electrodo de vidrio, empleando corriente alterna, conducen a valores muy inferiores (unas 30 a 50 veces, según la frecuencia) comparadas con las obtenidas para el mismo electrodo para corriente continua<sup>(15)</sup>. El hecho, probablemente, es debido a la naturaleza de casi electrólito del vidrio, lo que lleva a la producción de una polarización, cuando se opera con corriente continua; esta fuerza contraelectromotriz significa que la tensión de  $E$  será efectivamente menor de la que tiene esa pila y en el circuito de medición resultará un valor de  $e$  menor del que se obtendría sin la polarización. Al aplicar la fórmula, se le asigna a  $E$  el valor que deriva de su medición en circuito abierto, el que es superior al que actúa en el circuito con el electrodo de vidrio, de modo que aparecerá una resistencia  $R_v$  superior a la real; por otra parte el valor  $e$  obtenido es menor del que corresponde a la tensión  $E$ .

A pesar de esta polarización del electrodo se considera con mayor significación práctica la resistencia obtenida mediante corriente continua, por cuanto ella es la que interviene en los cálculos para deducir la sensibilidad necesaria de un galvanometro para operar con un método potenciométrico o para deducir el valor  $IR$  que se produce cuando se mide la f. e. m. con un aparato que permite cierto pasaje de corriente a través de la pila, o aún para determinar el error que puede producirse por deficiencias en la aislación entre los dos polos de la pila. Por otra parte, no sería decisivo el aceptar como más ajustada a la verdad la medición de resistencia por corriente alterna puesto que se ha comprobado que los valores obtenidos varían con la frecuencia de la corriente empleada, pudiendo admitirse que intervienen factores de capacidad y quizá alteración en la estructura semicristalina del vidrio; en cambio, en las mediciones con corriente continua se observa que las resistencias halladas para un mismo electrodo no varían sensiblemente, si varía la tensión aplicada, lo que indicaría que, cumpliéndose la ley de Ohm, no hay polarización o, más probablemente, que esa polarización aumenta proporcionalmente con la tensión aplicada. Esto último surge de la aplicación de la fórmula deducida anteriormente.



La resistencia también puede medirse por la velocidad de carga de un electrómetro (<sup>134</sup>). Para cuestiones relacionadas con la resistencia eléctrica del vidrio, véase además, (<sup>67</sup>, <sup>136 b</sup>).

La resistencia del electrodo de vidrio depende de la composición del vidrio (<sup>140</sup>); la del tipo Corning 015, depende además, naturalmente, del espesor, de la antigüedad y del tratamiento térmico que haya sufrido. Por desecación de las superficies la resistencia aumenta considerablemente; en cambio, disminuye mucho por elevación de temperatura (<sup>126</sup>, <sup>134</sup>, <sup>213</sup>, <sup>219</sup>, <sup>212a</sup>). Esto último significa una ventaja, en cuanto a mayor sensibilidad en la medición, si se opera con un potenciómetro común (<sup>217</sup>).

Una alta resistencia implica la necesidad de un aparato de medición de f. e. m. más sensible y exigencias mayores en lo que respecta a aislación entre los polos de la pila y cuidados en cuanto a efectos de capacidad y posible acumulación de cargas electrostáticas. Aparte de esto, a menudo una alta resistencia va acompañada de mayor asimetría y a veces, también, de menor regularidad en el funcionamiento del electrodo.

#### Potenciales de difusión o de contactos líquidos. —

Estos potenciales, debidos a la distinta movilidad iónica, no sólo dependen, en sus valores, de la composición cuali y cuantitativa de las soluciones en contacto, sino también de la forma geométrica y demás características de la unión. Si la pila de electrodo de vidrio está formada con dos electrodos de calomel y las uniones líquidas con las soluciones interior y exterior del electrodo de vidrio son de la misma forma, los dos potenciales de difusión así formados, parcialmente se anulan (sólo sería cero, para soluciones de contacto de igual composición); y si se emplea un electrodo de referencia sin unión líquida (de quinhidrona o de Ag/AgCl), existirá el potencial producido por el otro electrodo (de calomel). Este potencial accesorio es debido particularmente a los iones  $H^+$ , dada su alta movilidad, y será tanto mayor cuanto menor sea el pH. En efecto, si suponemos superpuestas las dos superficies líquidas, la de la solución de KCl saturado del electrodo de calomel (o, en general, la del puente electrolítico) y la de la solución de análisis, se tienen dos procesos: por una parte los iones del KCl atraviesan la interfase, pero, en virtud de la casi igual movilidad de ambos no se altera sensiblemente el estado eléctrico y sólo aparecerá una difusión de la sal en la otra solución; por la otra parte, los iones de la solución, migran también a través de la interfase, pero como su movilidad es diferente, la velocidad de migración será mayor para



unos que para otros (migración que llega a su límite, como consecuencia de la ópuesta fuerza de atracción electrostática), y el resultado será la creación de un potencial del lado de la interfase que corresponde a la solución de KCl. Este potencial, en una solución con apreciable concentración de iones  $H^+$ , será positivo, por los  $H^+$  en exceso que ahí predominan; y al gravitar sobre la interfase  $Hg^+/Hg$  del electrodo de calomel, significa que algunos iones  $Hg^+$  atraviesan esa interfase y un nuevo equilibrio se crea, interviniendo el proceso  $Hg^+ + e \rightarrow (Hg^+, e)^0$ ; y los electrones atraídos hacia el mercurio del electrodo de calomel, desde el conducto exterior, le dan a ese electrodo un potencial más positivo que si no se hubiese producido el potencial de contacto entre líquidos (un electrodo tiene potencial positivo — respecto del electrodo normal de hidrógeno — cuando aparece, hacia el exterior, con tendencia a « absorción electrónica »; negativo, cuando tiende a dar electrones). Este potencial de difusión es menor a mayor concentración de la solución de KCl del puente electrolítico, debido a que el mayor número de iones potasio y cloro ofrecen una especie de muralla que dificulta la movilidad de los otros iones a través de ella.

Algunos autores, actualmente, de acuerdo con la indicada influencia del potencial de difusión sobre el potencial del electrodo de calomel, aconsejan utilizar dos valores para éste; así, Dole (<sup>55a</sup>) da  $E_{cal.} = 0,2443$  V, si se emplea una solución « bufer » de pH moderado, y 0,2450 V, para soluciones de ácidos fuertes diluídos. En las tablas, se encuentran valores distintos (dentro de diferencias de algunos mV) para este electrodo; así, Thompson (<sup>234a</sup>) da el valor único 0,2479; otros 0,2450 (todos a 25° C).

El caso es que no hay medio de calcular exactamente los potenciales de difusión que pueden producirse en variables condiciones experimentales, particularmente las que se obtienen en las pilas para determinaciones de pH, a pesar de las consideraciones teóricas y las fórmulas derivadas para algunos de los tipos de uniones (Henderson, etc., que se estudian en electroquímica). Y, como tampoco se puede considerar exacto el método práctico de extrapolación empleado por Bjerrum, lo mejor es trabajar en condiciones experimentales que dis-



minuyan los errores de este origen; esto es, emplear puente electrolítico de solución de KCl saturado; formar superficies cilíndricas de contacto entre los líquidos, de modo que sean fácilmente reproducibles, y evitar diferencias de temperatura en las distintas partes del puente. Para un estudio más detallado de los potenciales de difusión puede consultarse, p. ej., (55<sub>a</sub>, 94, 234<sub>a</sub>).

En varios de los dispositivos empleados comúnmente para la determinación de pH, se establecen los contactos entre la solución de KCl del puente y las otras a través de superficies esmeriladas o de taponamientos efectuados con material poroso (amianto, agar, algodón, papel de filtro). Este hecho significa la producción de potenciales de difusión mal definidos, no reproducibles y hasta algo variables con el tiempo, lo que se traduce en errores, a pesar de que se opere por calibración del electrodo, en iguales condiciones, con soluciones « bufer »; tales errores pueden llegar a un mV, o algo más, es decir son posibles diferencias de centésimas de pH. También, con estos tipos de contacto líquido, se observan variaciones de la f. e. m. de la pila al pasar-el tiempo, lo cual podría atribuirse a variación de los potenciales vidrio/solución, siendo, en rigor, causadas por aquella causa, o por las dos. Estas anomalías aumentan si existen diferencias de temperatura entre las partes de la pila, en particular en el recorrido del mismo puente electrolítico; hecho que tiene lugar cuando, por necesidades prácticas, el electrodo de calomel está a temperatura ambiente, y el de vidrio, con la solución de análisis, a una temperatura diferente. En consecuencia deberán tenerse en cuenta estas consideraciones para la deducción del grado de aproximación con que resultarán las mediciones de pH, considerando que a veces se sacrifica algo la exactitud en favor de una técnica más simple o rápida.

### III. — APARATOS PARA LA MEDICION DE LA F. E. M.

Como ya fué indicado, la resistencia de estas pilas es alta y, comúnmente, es de varias decenas de megaohms; con electrodos de vidrio de forma especial puede ser de una fracción de megaohm y con otros tipos (tubo capilar o ampollas o láminas de



paredes relativamente espesas o de poca superficie) llega a 100 o más megaohm. Esta característica obliga a prestar particular atención a errores que se pueden producir, cualquiera que sea el método aplicado para la medición; estos errores son, según se ha dicho anteriormente, los que derivan de la falta de aislación entre los dos polos de la pila total, de la acumulación de cargas electrostáticas, que sólo se eliminan lentamente, y de la posible polarización y caída de tensión. Las precauciones deberán ser, entonces, tanto mayores cuanto mayor sea la resistencia de la pila, razón ésta que aconseja utilizar, siempre que sea posible, electrodos de no exagerada resistencia.

Debe procurarse que el método de medición permita: 1) obtener una lectura rápida; p. ej. un minuto, que es el tiempo en que normalmente el electrodo de vidrio ya acusa un potencial estable. En casos excepcionales, como son los de volumetrías o contralor continuado, convendrá una mayor rapidez de lectura, lo que puede significar una menor fidelidad en los resultados. 2) Aproximación de  $\pm 0,5$  mV, sobre la base que significando esto cerca de 0,01 pH de error, se está dentro de las posibilidades prácticas del electrodo de vidrio. Sin embargo, en ciertas mediciones tipo industrial, hasta puede tolerarse una aproximación de 2 a 3 mV (que equivale hasta 0,05 de pH), lo cual es aceptable, si se considera que el electrodo de vidrio frente a numerosos tipos de soluciones, y aún dentro de los límites de pH en que funciona normalmente, da una aproximación de 0,05 hasta 0,1 de pH; y agregándose a esto la influencia de la variación de temperatura que es fácil alcance a algunos grados en el transcurso de una serie de mediciones realizadas sin el empleo de termóstato. 3) El aparato empleado conviene que sea de manejo fácil, insensible a las vibraciones que pueden producirse comúnmente a su alrededor, y a falta de exacta nivelación; debe permitir su fácil traslación de un lugar a otro; y es conveniente que el mismo operador pueda construirlo o armarlo, a partir de elementos obtenibles en el comercio (lo cual facilitará su empleo y el descubrimiento de causas de fallas); y, finalmente, debe permitir hacer la medición de la f. e. m. sin que pase a través de la pila una intensidad de corriente capaz de producir error



superior a las tolerancias admitidas (error de polarización y de caída de tensión).

Se emplean tres procedimientos para las mediciones: el del potenciómetro común con o sin intervención de un condensador; el del electrómetro, y el de las válvulas electrónicas. Para una crítica general véase (27<sup>a</sup>).

**Método potenciométrico.** — Se aplica el conocido método de Poggendorf. Da buenos resultados sólo para electrodos de resistencia baja (hasta 2 ó 3 megaohms) y teniendo cuidado en no permitir que haya polarización de la pila, por pasaje de corriente en las sucesivas exploraciones que se hacen cerrando el circuito (estos cierres se harán, cada vez, por no más de un segundo de tiempo). Se requiere un galvanómetro tanto más sensible cuanto mayor sea la resistencia del circuito, lo que significa alto costo y grandes precauciones en el empleo del instrumento (nivelación exacta, ausencia de vibraciones y de acciones de campos eléctricos y magnéticos, etc.). Así, p. ej., si se tiene un electrodo de 1 megaohm (y admitamos que ésta sea la resistencia total de la pila) y suponiendo, para simplificar, que el potenciómetro tenga mucho menor resistencia, cuando el cursor está en un lugar que implica una caída de potencial que se diferencia en 1 mV de la f. e. m. real de la pila, pasará a través del circuito de la pila que se estudia, en el instante en que se cierra el circuito, una intensidad de corriente  $I = 10^{-3}/10^6 = 10^{-9}$  A. Esto da una idea de la sensibilidad que debe exigirse al galvanómetro a emplear. En el ejemplo indicado, podrá ser suficiente una sensibilidad de  $10^{-8}$  A, por mm de la escala, admitiendo que puedan percibirse desviaciones de la aguja del galvanómetro de  $1/10$  de mm y que las indicaciones del instrumento sean fieles en estas condiciones límites de trabajo. Un galvanómetro de estas condiciones ya exige sus cuidados; tanto más, si se considera el caso de un electrodo del tipo común con 20 a 30 megaohms en que si se emplease el mismo instrumento sólo se observaría pasaje de corriente a varias decenas de mV de diferencia respecto de la posición de equilibrio; y esto, aparte de la falta de sensibilidad, significará alguna polarización de la pila, al hacer los cierres de circuito en las exploraciones.



Este método, en consecuencia, está prácticamente limitado para electrodos de baja resistencia, en cuyo caso disminuirán también las precauciones que deben tenerse para evitar las pérdidas de fuga y las cargas electrostáticas.

El método del potenciómetro tiene una derivación interesante, consistente en la introducción de un condensador de ca. 1 microfaradio, en el circuito, en el lugar que corresponde al galvanómetro <sup>(8)</sup>, <sup>(106)</sup>. Así, estando la pila en oposición, como es el caso de las mediciones con potenciómetro, el condensador se cargará cada vez que se cierre el circuito, de acuerdo con la diferencia entre la f. e. m. de la pila y la diferencia de potencial que se utiliza del potenciómetro. Mediante una llave apropiada, cada vez se descarga el condensador sobre un galvanómetro, y así, cuando la posición del cursor potenciométrico da un valor igual al de la f. e. m. de la pila, la carga será nula y no se observará desviación en el galvanómetro (para bibliografía, véase <sup>255a</sup>).

El método permite operar con un galvanómetro de menor sensibilidad de la necesaria para el circuito potenciométrico simple; por otra parte, si el condensador es de buena calidad (muy alta resistencia, pocas pérdidas), como lo son los de mica de construcción cuidadosa, la corriente de carga es insuficiente para polarizar sensiblemente la pila. El método es excelente y permite operar con electrodos de mayor resistencia; su desventaja, respecto del anterior, está en el agregado del condensador.

Otro procedimiento relacionado con el empleo de condensador se funda en un método balístico: Un condensador de alta calidad, se carga directamente con la pila a medir y en seguida se lo descarga sobre un galvanómetro balístico, cuya desviación se lee. Con toda su sencillez el método no es conveniente, porque el impulso balístico depende, a más de la f. e. m., de la pila (potencial de descarga), de la resistencia, tiempo de carga, humedad del ambiente, etc., lo que exige, para cada electrodo, y periódicamente, establecer la curva de los impulsos del galvanómetro en función de las f. e. m. obtenidas con pilas en que intervengan soluciones de pH conocido <sup>(268)</sup>.

**Electrómetros.** — Estos instrumentos electrostáticos han desempeñado un papel importante desde las primeras mediciones con electrodo de vidrio. Los tipos clásicos de Lindemann y Dolazalek y el más reciente de Compton, han sido y son empleados. Ya sean del tipo « binante » o « cuadrante » el principio es el mismo, como que consiste en observar las desviaciones de una lámina liviana suspendida en el seno de un campo eléctrico producido por un dispositivo apropiado. El electrómetro es un aparato de cero, de modo que se requiere también un potenciómetro para equilibrar la f. e. m. de la



pila. Por los cuidados que exige y su costo, no es apropiado para emplearlo en las mediciones comunes; por su exactitud está indicado para trabajos de investigación; aunque la sensibilidad que puede dar con electrodos de vidrio de alta resistencia es algo menor que la que pueden dar algunos electrómetros de válvula electrónica especial.

**Válvulas electrónicas.** — Los aparatos que funcionan con válvulas electrónicas constituyen actualmente el medio más conveniente para la medición de f. e. m. de pilas con electrodo de vidrio (o, en general, para medir tensiones en circuitos de alta resistencia interna). Si el aparato está construido correctamente permite medir la f. e. m. sin que se produzca error apreciable por caída de tensión a través de la pila, debido al pasaje nulo, o casi, de corriente; efectivamente, la intensidad de esa corriente puede reducirse a  $10^{-14}$  A (y aún llegar acero), lo que se traduce, para una resistencia del electrodo de 100 megohms ( $10^8$  ohms), en una caída  $IR$ , de  $10^{-6}$  V, cantidad absolutamente despreciable.

Se les llama voltímetros a válvula, aunque actualmente se generaliza la designación de electrómetros a válvula, para significar que más bien son medidores electrostáticos, ya que la corriente que pasa es despreciable, en contraposición a los voltímetros comunes. En todo caso, y aparte de que el asunto no tiene importancia, porque toda duda de interpretación queda eliminada al agregar a la designación el término « a válvula », conviene indicar que dentro de la categoría de aparatos que funcionan con válvulas electrónicas los hay también cuyo consumo de corriente es mucho mayor (pudiendo llegar hasta  $10^{-7}$  A), y que si bien no sirven para pilas de alta resistencia, son muy útiles para las de baja resistencia y de ahí su generalización en volumetría potenciométrica. Un estudio general y bibliográfico véase en (27<sup>a</sup>, 73).

La base del empleo de las válvulas para medir tensiones está en lo siguiente: En la figura 22 consideremos a un tríodo común constituido por las tres piezas metálicas  $P$ ,  $G$  y  $F$  o electrodos, es decir, una chapa o placa  $P$  (llamada placa o ánodo), una tela  $G$ , o espiral, (reja o grilla) rodeado, sin contacto, por la placa y un hilo delgado  $F$  (filamento o cátodo).



El todo está montado en una base de alto poder aislador y encerrado en un recipiente (generalmente de vidrio) en cuyo interior se ha realizado un alto vacío. Si se efectúan las conexiones con las pilas (suponiendo, primeramente, que se deja libre a la grilla), resultará que los electrones del filamento (enrojecido por la acción de la tensión que se le aplica, que debe vencer su resistencia) tienden a separarse de la superficie, debido a su mayor movilidad por acción de la tempe-

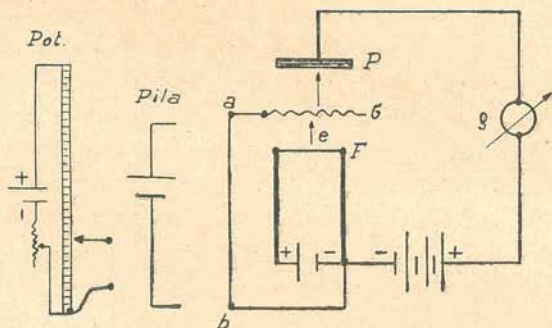


FIG. 22. — Circuito de un triodo; señalándose también cómo se puede aplicar un potenciómetro o una pila: un polo (en *a*), a la grilla *G*, y el otro (en *b*), a un polo de la batería que alimenta el filamento. En la figura aparece la grilla unida al filamento.

ratura; pero teniendo el ánodo un potencial positivo respecto del filamento, aquellos electrones serán efectivamente separados y atraídos hacia el ánodo, estableciéndose una corriente continua. Estando la grilla desconectada, habrá un cierto impedimento al libre paso de los electrones y ella misma adquirirá un potencial (potencial libre de grilla), pero la corriente electrónica filamento-placa (corriente de placa o anódica  $I_a$ ) sigue normalmente mientras las tensiones aplicadas a esos dos electrodos persisten. En la forma indicada, para una temperatura determinada del filamento, habrá un cierto número de electrones disponibles para su migración hacia la placa; y, efectivamente, de ellos migrarán tantos más cuanto mayor sea el potencial de placa. Con un relativamente bajo potencial anódico no migrarán todos, debido a la carga espacial que se produce entre filamento y placa, a causa de los electrones que no llegan a la placa y que, persistiendo en el espacio entre ambos electrodos, crean un impedimento a los demás, por



la carga del mismo signo. Aumentando el potencial anódico, disminuirá la carga espacial y, así, aumentará la corriente anódica, hasta un límite (corriente de saturación o emisión), determinado precisamente por la disponibilidad en electrones del filamento, lo que a su vez depende de su temperatura y de la naturaleza de su material.

En la forma indicada, no funcionando o no existiendo la grilla, se tiene el « diodo », excelente medio de rectificación de una corriente alterna, como puede deducirse de su comportamiento, si alternativamente se aplica al ánodo tensión positiva y negativa; en este último caso no se producirá corriente anódica, puesto que ella sólo puede producirse en un sentido.

Si, ahora, admitimos que la grilla se introduce en el circuito (lo que formará un triodo), conectándola a un polo de la pila que alimenta el filamento, ella adquirirá un potencial diferente del « libre » y se modificará ligeramente la corriente anódica, pero el proceso se desarrollará en esencia tal como se indicó para el diodo. El caso es que la grilla desempeña un papel aparentemente estático, en cuanto su acción se limita a la de un potencial estable interpuesto en el campo existente entre cátodo y ánodo. En rigor se produce una pequeña corriente o corriente de grilla debida, por una parte, a que, como el vacío dentro de la válvula no es absoluto, algunas moléculas de gas son ionizadas por la corriente anódica y los iones positivos formados son atraídos y neutralizados en la grilla; también la misma grilla puede dar una pequeña emisión debida al calentamiento que sufre por su proximidad al filamento enrojecido y también por la luz emitida por el mismo (efecto fotoeléctrico); y, finalmente, se producen, además, fugas por la superficie del soporte de los electrodos, lo que crea una corriente de la grilla a los otros electrodos. Esta corriente de grilla, en los triodos comunes, es de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  A y persiste con valores de este orden cuando la válvula funciona como voltímetro, tal como se indicará a continuación; la corriente puede tener un sentido u otro, de acuerdo con la intensidad de cada uno de los factores enunciados.

El aspecto fundamental del triodo reside en que, si se modifica el potencial de la grilla, se producirán inmediatas modificaciones en la corriente de placa (figura 23), y el resultado será

que podrán deducirse de esas modificaciones los valores de los potenciales aplicados a la grilla, sobre la base de un previo « calibrado » de la válvula. La disposición general del circuito, para este estudio, será el de la figura 22, en que puede observarse el potenciómetro (Pot.) que aplicará a la grilla, respecto del filamento, potenciales negativos o positivos, según como se conecten los cables de salida del potenciómetro. Luego, sustituyendo el potenciómetro por una pila, será posible deducir la f. e. m. de ella.

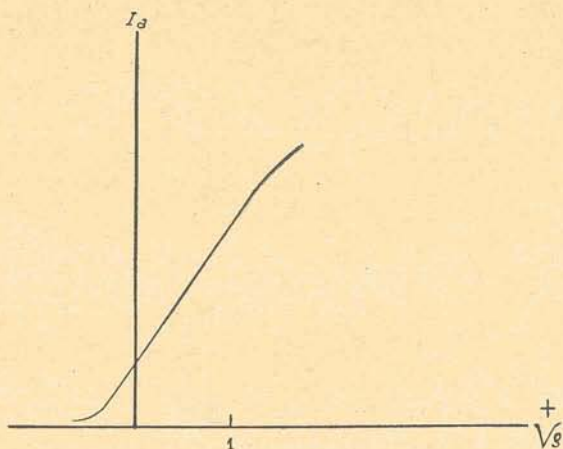


FIG. 23. — Aspecto general de la curva característica de una válvula termoiónica:  $I_a$ , corriente anódica; correspondiente a la  $V_g$  (tensiones de grillas) que se aplique.

La figura 23 da una idea concreta de cómo varía la corriente anódica  $I_a$  al variar los potenciales de grilla  $V_g$  (« curva característica »). Si se opera a diferentes tensiones de placa o de filamento (dentro de los límites en que la válvula opera normalmente) se obtienen curvas semejantes. Cada válvula tiene su curva característica, pero siempre la forma es del tipo indicado, observándose que, dentro de ciertos límites, hay directa proporcionalidad entre  $I_a$  y  $V_g$ , ya sea que la válvula sea de filamento simple o con calefacción indirecta (calefactor).

Por lo tanto, las aplicaciones de las válvulas para medir f. e. m. se pueden llevar a cabo ya sea estableciendo previamente la curva  $I_a/V_g$  y luego sustituir el potenciómetro por la pila a medir, lo que permitirá conocer el valor de la pila;



o, si no, emplear la válvula como instrumento de cero; es decir, disponer la pila con el potenciómetro en oposición y conectar los terminales libres a la grilla y filamento (como para el caso del potenciómetro solo) y variar la tensión utilizable del potenciómetro hasta que la corriente anódica acusé el mismo valor que cuando la grilla estaba directamente conectada al filamento.

Los inconvenientes de una disposición simple como la indicada derivan de la falta de estabilidad de la corriente anódica, como consecuencia de la variación de las cargas de las baterías que alimentan al filamento y al ánodo; de que no puede aprovecharse toda la escala del instrumento de medida de  $I_a$  (mili o microamperímetro), puesto que la  $I_a$  original abarca una parte de la misma escala y sólo queda disponible el resto para las variaciones que produzcan las  $V_g$  que se apliquen; de la corriente de grilla, que puede llegar a producir un valor  $IR$  alto (es decir, caída de tensión en la pila a medir) cuando la resistencia interna  $R$  es alta.

Los inconvenientes indicados se eliminan introduciendo modificaciones en el circuito, tal como ha sido propuesto por varios operadores (véase el circuito de la figura 24, que se explicará más adelante); y así se puede llegar a tener una corriente anódica suficientemente estable y también compensar en un circuito adicional, la  $I_a$  producida por la válvula cuando la grilla está directamente conectada al filamento, de modo que toda la escala del miliamperímetro queda disponible para medir las variaciones que se produzcan por aplicación de tensiones a la grilla, lo que significa que podrá emplearse un instrumento más sensible. La cuestión de la corriente de grilla  $I_g$  es de menos fácil o cómoda solución, aunque se la puede disminuir aplicando a la grilla un potencial tal que  $I_g$  sea mínimo, y entonces, si se emplea la válvula como instrumento de cero, siempre actuando con ese potencial, el error  $IR$  será también mínimo. Con todo, en los triodos comunes, debido a sus características de construcción y particularmente por no llegar el vacío al grado suficiente, no es posible llevar  $I_g$  a un valor aceptable y constante, y se requieren entonces circuitos más complejos que pueden incluir también varias válvulas.



Dentro de las posibilidades que han sido propuestas para el empleo, en química, de las válvulas comunes como voltímetros o electrómetros probablemente, según el autor, el doble triodo ofrece la más fácil y económica solución, suficiente para resolver los casos que se presentan comúnmente en el laboratorio de medición de pilas de alta resistencia y para volumetrías potenciométricas de lectura directa. Otra solución se funda

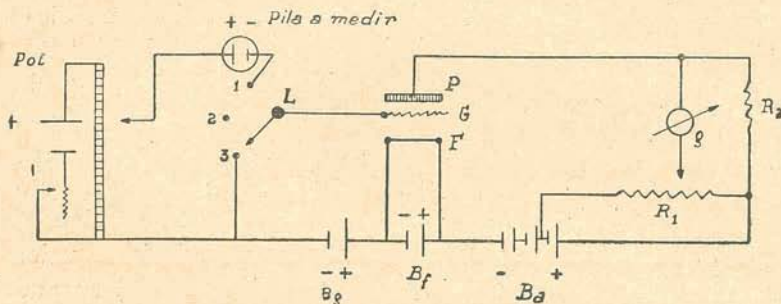


FIG. 24. — Disposición general del circuito de un triodo (electrométrico), con sistema de compensación anódica para poder tener originariamente el galvanómetro o microamperímetro en cero. La batería  $B_a$  da potencial positivo al ánodo y la  $B_f$  alimenta al filamento; si se supone que el circuito anódico no tiene  $R_1$  ni  $R_2$  y sólo existe el galvanómetro  $G$ , éste señalará directamente la  $I_a$  que corresponde a las tensiones de  $B_a$ ,  $B_f$  y a la tensión que se aplique a la grilla  $G$ . Si la grilla está aislada (posición 2 de la llave  $L$ ), adquiere un potencial propio, que significa una corriente de grilla  $I_g$  prácticamente nula. Sobre esta base, se puede entonces llevar  $L$  a la posición 3 y dándole un valor apropiado a  $B_g$  se llegará a obtener la misma  $I_a$  (en  $g$ ), que se produce cuando la grilla está aislada. De este modo se elige definitivamente la tensión de grilla  $V_g$ , que dará mínimo  $I_g$ . Cuando se desea medir la f. e. m. de una pila, se la conecta en oposición a un potenciómetro «calibrado» y haciendo la conexión en 1, se desplaza la posición del cursor de ese potenciómetro hasta que en  $g$  se obtiene la misma  $I_a$  original. Se nota que, en esta forma, al tener  $I_a$  igual a la obtenida con posición 3, equivale a aceptar que el sistema «potenciometro-pila a medir», dispuesto en serie, respecto de  $B_g$ , tiene una f. e. m. neta nula, o sea que la f. e. m. de la pila será igual a la tensión utilizada del potenciómetro.

El dispositivo compensador anódico permitirá obtener en  $g$  una corriente nula o todo lo pequeña que se quiera, de modo que así se puede emplear un instrumento de alta sensibilidad.

en el empleo de triodos electrómetros, en que la  $I_g$ , debido a los detalles de construcción, puede llevarse a un valor cero o casi; estos triodos son de alto precio y se emplean en algunos de los aparatos que se encuentran en el comercio. Permiten medir la f. e. m. de pilas hasta con 1000 megaohms, con un error despreciable, pero exigen mayores precauciones que las de un circuito fundado en la aplicación de un doble triodo.



El doble tríodo ha sido introducido como instrumento de medición de tensiones, por Hiltner; posteriormente se han propuesto otras válvulas de este tipo, pero siempre para su aplicación en volumetría potenciométrica. La ventaja, en este sentido, reside en que, por su naturaleza de funcionamiento, sin circuitos adicionales, se obtiene una alta estabilidad de funcionamiento de la válvula y se parte del cero en el miliamperímetro anódico (dentro de este sistema se han propuesto circuitos con dos tríodos, pero esto es motivo de críticas<sup>(84)</sup>). En el doble tríodo, la corriente de grilla tiene valores como en los tríodos comunes, de modo que directamente no podría utilizarse para el caso del electrodo de vidrio. El autor propuso, para estos casos, la adición de un circuito adicional, que consiste en la aplicación de un condensador<sup>(235a)</sup> que se carga con el sistema « pila a medir-potenciómetro », en oposición, y se descarga, sucesivamente, para distintos valores del potenciómetro, sobre las grillas, hasta que no se observe impulso en el instrumento de medida del circuito anódico; el valor que entonces acusa el potenciómetro de oposición, será el de la pila (considerando una pequeña tensión de asimetría entre las grillas de la válvula). El principio del condensador ha sido mencionado en párrafos anteriores como elemento directo de medida; la ventaja que tiene combinándolo con la válvula deriva del aprovechamiento de la amplificación que ella produce, de modo que se puede operar con un mili o microamperímetro común, en lugar de galvanómetro, de mucha mayor sensibilidad y menos manuable. El condensador ha sido también propuesto por otros autores, en combinación con un tríodo (Morton) y en circuitos que comprenden varias válvulas.

La figura 25 indica la disposición de los electrodos en un doble tríodo, así como la de las conexiones. Se puede observar que actúa como en un puente de Wheatstone, donde las cuatro ramas de resistencia son las dos ramas del potenciómetro anódico y las dos resistencias internas de la válvula « filamento-ánodo ». Si las grillas están conectadas, y se desplaza el cursor del potenciómetro de alimentación anódica,  $P_A$ , se llega a tener un equilibrio de funcionamiento entre los dos tríodos y, por lo tanto, por el puente o shunt  $S$  y el

instrumento  $g$  no pasará corriente. Si, mediante una llave apropiada, se conecta ahora las grillas a un potenciómetro, en virtud de que una de ellas adquiere potencial positivo y la otra negativa, se altera la corriente electrónica en los dos

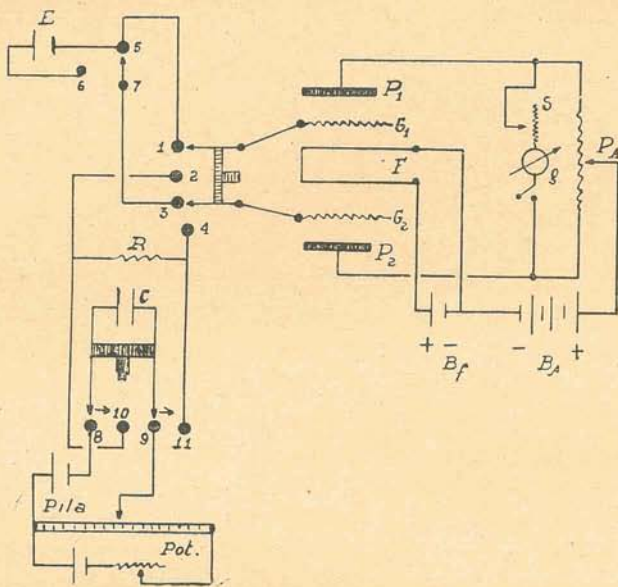


Fig. 25. — Circuito general en que se utiliza un doble triodo con sus placas  $P_1$ ,  $P_2$ ; grillas  $G_1$ ,  $G_2$ , y filamento  $F$ . El potenciómetro  $P_A$  permite alimentar a las dos placas y, a la vez, regulando su posición, se podrá tener corriente nula en el puente paralelo que corresponde al galvanómetro  $g$  y su resistencia de protección  $S$ . En el circuito de grillas, si la llave  $L$  está en posición 1, 3 y también en la conexión 5-7, las grillas estarán unidas directamente, pudiendo entonces llevar a cero la corriente en  $g$ ; si se pasa a la conexión 6-7, gravitarán sobre los grillos los polos de la pila  $E$  que se desea estudiar, y así se podrá deducir la f. e. m., conociendo la curva de la válvula; o se podrá poner en lugar de  $E$ , el sistema en oposición de  $E$  con un potenciómetro calibrado, utilizándose entonces el aparato como « instrumento de cero ». Para pilas de electrodo de vidrio (alta resistencia), se lleva la llave  $L$  a posición 2,4; la pila cuya f. e. m. interesa se encuentra en oposición a un potenciómetro calibrado, y los polos libres 8 y 9, cargarán al condensador  $C$ . Si ahora se lleva a posición 10 y 11, el condensador se descarga a través de  $R$  y la diferencia de potencial así producida gravita sobre las grillas, lo que se traduce en variación en  $g$ ; cuando existe igualdad entre la tensión utilizada del potenciómetro calibrado y la pila, el condensador no experimenta carga, y por lo tanto tampoco habrá influencia en las grillas, ni en  $g$ .

tríodos y del desequilibrio resulta el paso de corriente en el puente (en un sentido u otro, según la forma de conexión de los polos de la grilla, o del miliamperímetro). La curva de corriente en función de  $V_g$  tiene forma semejante a la que



da un trío y la proporcionalidad es suficiente (con pocos mV de aproximación) para que, si la válvula se «calibra» con el potenciómetro, se puede aplicar el instrumento en una volumetría potenciométrica de lectura directa, con lo que se obtendrán los valores sucesivos de las f. e. m.; sin calibrado previo también se podrá utilizar para el mismo fin, limitándose entonces a la observación del «salto» de corriente, como consecuencia del salto de f. e. m. Por otra parte, si se desea, se podrá hacer una aplicación como instrumento de cero, conectando la pila y potenciómetro en oposición; esto permitirá mayor exactitud (dentro de las décimas de mV).

La  $I_g$ , en estas condiciones, es de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$ , con los doble tródos comunes, valor que no afecta para pilas de hasta 100.000 ohms o 1 megaohm, respectivamente (aproximación de lectura 1 mV); de modo que esto ya es otra ventaja, aunque deben cuidarse más los detalles de construcción del aparato cuanto mayor sea la resistencia. Para varios megaohms de resistencia, el error sería inaceptable, aparte de la pérdida de sensibilidad y de la exigencia de aislación, de «blindaje», etc. Por esto, con el agregado del circuito del condensador y con llaves convenientes de conmutación, se puede pasar, en un instante, a este nuevo sistema, resultando un aparato simple y universal. El empleo del condensador tiene la ventaja, aparte de las ya indicadas, de que la influencia de  $I_g$  queda prácticamente eliminada y que, como la pila, o mejor dicho, el sistema de oposición «pila-potenciómetro», no actúa directamente sobre las grillas, no hay influencias de capacidad que alteren el régimen de la válvula. Un inconveniente que no tiene significación real, es el de una pequeña asimetría (pocos mV en general; aunque algunas válvulas anormales dan más); esta asimetría estable es un valor que fácilmente se tendrá en cuenta o quedará incluida en la asimetría del electrodo de vidrio. Otro inconveniente es de carácter operatorio y se refiere a que cada medición requiere varias cargas del condensador, para distintas posiciones del cursor potenciométrico, hasta llegar al equilibrio; estas cargas exigen algunos segundos de tiempo cuando el equilibrio entre la tensión utilizable del potenciómetro y la f. e. m. de la pila es de varios mV y aumenta, al acercarse al equilibrio, y también a mayor resis-



tencia del electrodo de vidrio. En total se requiere 1 a 2 minutos para conocer el valor de la f. e. m.; en cambio con una válvula electrómetro, en que directamente el sistema potenciómetro-pila actúa sobre la grilla, la lectura resulta directamente de desplazar el cursor potenciométrico hasta que la la aguja del galvanómetro llegue a la posición original; con todo, esta rapidez puede ser superior a la de la estabilización del potencial en el mismo electrodo de vidrio, pero naturalmente es una ventaja de estas válvulas para electrodos de resistencia superior a 100 megohms.

La figura 25 indica la disposición general de los elementos del aparato. Los detalles de construcción ya han sido publicados, con respecto al empleo de la válvula 19 (<sup>235a</sup>), que funciona con acumulador para el filamento y batería de 45-90 V para ánodos; la válvula  $\text{C}_2\text{G}$  (<sup>255b</sup>) que puede funcionar con acumulador y batería, con corriente continua o alterna de la red, o con vibrador; o la válvula 53 que funciona con corriente alterna de la red (<sup>7b</sup>). La válvula más reciente 1G6-G, que no ha sido ensayada, tendría la ventaja, si diese buen resultado, de que su filamento se puede alimentar, sin mucho consumo, por una simple pila de 1,5 V, de modo que se evitaría el acumulador o el reductor de corriente de la red.

**Triodos electrómetros.** — En la construcción de estas válvulas se trata de disminuir las causas productoras de  $I_g$ : alejando la grilla del filamento, para disminuir su calentamiento; se lleva su conexión al exterior del tubo de vidrio, colocándola en el tope, lejos de las « patas » que corresponden a los otros electrodos; se altera la disposición interior de los electrodos, ubicándolos en el orden ánodo-filamento-grilla; se opera a baja tensión anódica (unos 6 V) para evitar ionización de los restos de gas (por otra parte el vacío de estas válvulas es superior al de las comunes); el filamento opera a relativamente baja temperatura para evitar iluminación de la grilla y producción de efecto fotoeléctrico.

En esta forma se obtienen corrientes de grilla (con una tensión en grilla conveniente), de menos de  $10^{-14}$  A; sin embargo, se requerirá un instrumento de medición de buena sensibilidad, pues como se produce, p. ej., una variación de



unos 25 microA. en la corriente anódica para una variación de 1 V en grilla, equivale a decir que para una variación de 1 mV, se producirá una desviación en  $I_a$  de  $2,5 \times 10^{-8}$  A., lo que indica la sensibilidad necesaria del galvanómetro. Por otra parte, en este tipo de tríodo se repiten algunos inconvenientes de los comunes, o sea, la variación de  $I_a$ , con el tiempo; la necesidad de compensar, en un circuito accesorio, anódico, la  $I_a$ , para que se pueda disponer de toda la escala del galvanómetro, y la necesidad, también, de operar con una tensión determinada en grilla para tener un valor prácticamente igual a cero de  $I_g$ . Esto último no es siempre indispensable porque en los tríodos electrométricos la  $I_g$  es aún muy baja sin aquella precaución. Entre algunas de las válvulas electrómetros del comercio merecen citarse: 4060 (Philips), F P 54 (General Electric), R H 507 (Westinghouse), etc.

Estos tríodos electrométricos ya fueron empleados en 1930 por Harrison <sup>(100)</sup>. Para detalles de construcción y bibliografía, puede verse, si se emplea la válvula Philips 4060, a la cita <sup>230a</sup>; para la RH 507, Westinghouse, consúltese <sup>(270)</sup>.

La figura 24 señala la distribución de conexiones para operar por compensación con un potenciómetro calibrado y considerando el circuito accesorio de ánodo para llevar a cero el galvanómetro y la aplicación de la tensión óptima

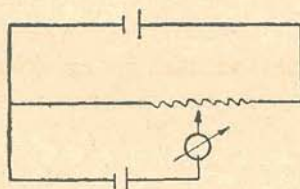


FIG. 26. — Estabilización de la corriente que alimenta al filamento de un tríodo, mediante una pila adicional y un miliamperímetro para control.

a grilla. Con esta simple distribución persistirá únicamente la variación lenta del cero del galvanómetro; y como ésta se debe, sobre todo, a la lenta descarga de la fuente que alimenta el filamento (menos influye la del ánodo), se puede adaptar el circuito de la figura 26. Para tener estabilización en lo que se refiere a variaciones en la alimentación anódica y de filamento, se puede emplear un sistema de dos tríodos, dispuestos

de modo que funcionan como en el caso del doble tríodo, donde automáticamente se establece una compensación casi completa de las variaciones de las baterías; o también se puede operar con un solo tríodo, disponiendo una serie de resistencias compensadoras.

A menudo es suficiente tratar de mantener la constancia de la alimentación del filamento, dada la menor influencia con que gravita la alimentación anódica y la facilidad con que puede llevarse a cero el galvanómetro, cada vez que se observe una pequeña desviación.

En la construcción de aparatos de este tipo deben cuidarse detalles de los cuales a menudo se prescinde en la construcción de aparatos radiotelefónicos, como ser mucha limpieza para evitar deficiencias de aislación; gran cuidado en la preparación de la llave distribuidora (<sup>90</sup>, <sup>56</sup>, <sup>210</sup>), uniones perfectas, empleo de material de alta aislación, particularmente en el circuito de grilla, eliminación de causas de acumulación de cargas electrostáticas y, además, como en este circuito se aplica el sistema de aplicación directamente a grilla (lo que no pasa con el empleo del condensador, combinado con el doble tríodo indicado anteriormente), se deben cuidar las influencias de capacidad, mediante un « blindaje » apropiado de la pila, aparte de la del aparato.

El sistema generalmente empleado también en estas válvulas electrométricas, para la medición, es el de oposición de la pila con un potenciómetro « calibrado », porque la curva  $I_a/V_g$  no es tan perfecta como para tener una tan buena aproximación como la da el método de compensación.

**Potenciómetro "calibrado".**—Como parte adicional del aparato, cualquiera que sea el tipo de válvula empleada, se necesita un potenciómetro para establecer la curva  $I_a/V_g$  ya sea que se hagan mediciones de f. e. m. por lectura directa de las desviaciones del galvanómetro anódico, o para emplearlo en oposición a la pila que se mide, de modo que se llegue, en el equilibrio, nuevamente al cero original del galvanómetro del circuito anódico. En el primer caso el aparato en conjunto desempeña el papel de un voltímetro de lectura directa, en el segundo la situación aparece como que en un circuito potenciométrico común se sustituya el galvanómetro por el aparato de válvula completo. Este potenciómetro constituye una parte importante del aparato en conjunto y lo menos fácil de obtener en el comercio (del país), ya que todas las demás partes, hasta incluso un



microamperímetro común (de buena calidad) son piezas empleadas en radio telefonía (salvo el trifodo electrométrico, si es que no se emplean las válvulas comunes). Habiendo dificultades para obtener un potenciómetro del tipo reóstato circular, con escala exacta dentro de  $\pm 0.5$  mV, se puede preparar uno constituido por una serie de resistencias (<sup>23b</sup>), muy laborioso en la construcción, o si no un potenciómetro común (p. ej. tipo « student » de la Casa Leeds y Northrup) o simplemente un potenciómetro-regla. En estos dos últimos casos, como el potenciómetro no formará parte incluida del aparato total, se tendrán que contemplar mayores precauciones de aislación, cargas electrostáticas e inducción, aparte de que el sistema total no podrá formar una unidad encerrada en una caja, tal como lo permiten los dos primeros tipos indicados.

De éstos, el primero es simplemente un hilo metálico arrollado circularmente, con 500 a 1000 ohms de resistencia y de construcción muy precisa. Se le alimenta con una pila común de 1.5 volt y se « calibra » por el método habitual con una pila Weston o de tipo no saturada. La escala debe ser también de construcción muy precisa (dentro de  $\pm 0.5$  mV). Con este tipo de potenciómetro, se puede eliminar automáticamente la necesidad de tener que cambiar la conexión, de los polos de la pila a medir al aparato, cuando se presentan los casos de que para un determinado pH, el electrodo de referencia interno al electrodo de vidrio es de un signo eléctrico, y para otro pH cambia de signo. Efectivamente, la figura 27, indica que un polo



FIG. 27. — Conexiones para un potenciómetro, de modo que cualquiera que sea la forma de unir los polos de la pila, se pueda llegar automáticamente al equilibrio.

de la pila no se conectará a un extremo del hilo potenciométrico, sino a un punto *a* que debe elegirse de acuerdo con la amplitud de tensión, hacia un lado u otro, de que se necesite disponer (de acuerdo con el tipo de electrodos de referencia empleados); el cursor *b* del potenciómetro puede deslizarse desde el extremo + al - del hilo potenciométrico (recto o circular), sin que se moleste su recorrido. En esta forma se observará, que si se conecta el electrodo de referencia del electrodo de vidrio a un borne del aparato y el electrodo de calomel exterior al otro borne (ya prefijados), siempre se obtendrá equilibrio (es decir tensión neta de oposición igual a cero), cualquiera que sea la polaridad de aquellos electrodos. En la figura 27, se representan los casos en que el electrodo de la izquierda es positivo, y en que el mismo de la izquierda, es negativo; en estos casos la distancia *ab* o *ca* representan la tensión del potenciómetro que equilibra a la f. e. m.

de la pila. La escala se puede hacer de modo que directamente dé el pH; o si no puede expresarse en volts (o milivolts), negativos y positivos, hacia un lado u otro de  $a$ , en signo convencional.

#### IV. — CRITERIO GENERAL DE UTILIZACION

**Límites de pH en que el electrodo es aplicable.** — De acuerdo con los conocimientos actuales, las causas de error se producirían debido a dos causas: 1) alteración de la superficie del vidrio, en lo que respecta a que no se produce la incorporación normal de los iones  $H^+$  y, en consecuencia, tampoco se producirá el proceso pleno de equilibrio reversible entre ellos y los de la solución. Esta alteración se produce, particularmente, cuando la actividad de los iones hidrógeno es muy baja y es a la vez alta la de otros iones que pueden incorporarse a la superficie del vidrio sustituyendo parcialmente al hidrógeno, como pasa sobre todo con el sodio y en menor grado con los demás alcalinos y alcalino térreos. 2) disminución de la actividad, o masa activa del agua, en la solución con que se opera; lo que afectaría el proceso de hidratación del ion  $H^+$ , en su formación del hidronio  $H_3O^+$ . Esto se refiere particularmente a soluciones concentradas o de alta acidez o con mezcla de otros solventes.

A la primera categoría pertenecen los « errores de sal » y en particular los que se deben al sodio. En estos casos los pH obtenidos son inferiores al real. Ya se mencionó con anterioridad la posibilidad de que el vidrio pueda actuar como electrodo de otros iones, aparte del hidrógeno, según el tratamiento que sufre su superficie, o según la naturaleza de la solución con que está en contacto; y es lógico suponer que ello sea debido, aceptando las teorías actuales de la estructura del vidrio, a que no sólo el catión  $H^+$  es capaz de incorporarse en los espacios dejados por la red cristalina de los aniones silicato. La incorporación de otros iones sería posible, máxime cuando la actividad del  $H^+$  es baja y así se crearían situaciones de equilibrio respecto de los que están en solución, semejantes a los que normalmente produce el hidrógeno.

Varios trabajos se han publicado respecto de la intervención del sodio (20, 48, 49, 50, 52, 53, 54, 55<sup>b</sup>, 82, 83, 91, 121, 132, 179, 192, 200, 215, 235), pudiendo consultarse además la obra de Dole (55<sup>a</sup>).



La fórmula de este autor, deducida sobre la base termodinámica, se cumple sólo aproximadamente en la práctica; de modo que la explicación definitiva de los « errores de sal » aun no se ha encontrado. Desde el punto de vista de la aplicación práctica del vidrio se puede establecer que dentro de temperaturas normales (15 a 40° o poco más) y dentro de pH 2 a 8 el funcionamiento es generalmente normal e independiente de los aniones y cationes presentes en moderadas concentraciones. A pH inferior comienzan a producirse errores por defecto, en los cuales no tienen marcada influencia los demás iones (cationes y aniones) que existen en la solución; la elevación de temperatura no aumenta notablemente esos errores, aunque los resultados obtenidos son menos regulares; a pH superiores, los errores aumentan considerablemente y aún más con un aumento de temperatura. Así a 60° y a un pH cercano a 11, los potenciales obtenidos son casi independientes de la actividad del  $H^+$ , pero dependen bastante aproximadamente de la del  $Na^+$ , aunque no tanto de la de otros cationes alcalinos o alcalino-térreos (siempre para el caso del vidrio tipo). Los aniones, salvo el fluor, que tiene marcada influencia, no afectan mucho <sup>(55)</sup>. A mayor temperatura y mayor concentración de iones extraños, sobre todo sodio (influyendo también el tiempo de contacto), más fácilmente se llega a la alteración definitiva del electrodo; a menor temperatura que 15° los errores no bajan sensiblemente y hasta tienden a ser menos reproducibles que a 20-25°.

A pesar del error que resulta del empleo del electrodo de vidrio en medio alcalino, su aplicación hasta pH cercano a 12 aún tiene valor considerando que, por una parte, se obtienen en general potenciales estables y reproducibles a una determinada temperatura, y, por la otra, que, conociendo la concentración del sodio contenido en la solución, se pueden aplicar gráficos de corrección o fórmulas empíricas, que permitirán obtener datos con una aproximación de 0,1 de pH; y aún suponiendo que la aproximación fuese menor, en muchos casos la utilidad persiste, en cuanto al valor comparativo de las mediciones, en líquidos de concentración conocida en sodio. Para los demás cationes no existen datos tan concretos como para el sodio; así un escrito de la Casa National Technical Labo-



ratories (California) asigna aproximadamente, para el litio, un error de  $1/2$  respecto del que corresponde al sodio, para el potasio ca.  $1/5$  y para calcio, bario y amonio ca.  $1/10$ . Los gráficos de la obra de Dole, para deducir las correcciones que corresponde los iones sodio, potasio, litio y bario no indican una proporcionalidad tan simple como la indicada (<sup>55a</sup>); pero, cómodamente se puede deducir el error producido con una solución de contenido conocido en sodio aplicando la fórmula propuesta por Jordan (<sup>132</sup>):  $\log \Delta E = A \text{ pH}' + B \log (\text{Na}^+) - C$ .  $A$ ,  $B$  y  $C$  son constantes deducidas empíricamente, e iguales a 0,54, 0,46 y 4,20, respectivamente a  $22^\circ$ ;  $\Delta E$  representa mV de error producidos y  $\text{pH}'$  es el pH directamente obtenido en la medición. Por ejemplo, si se obtiene una f. e. m. de la pila con electrodo de vidrio, que significa un pH 10,40, en una solución cuya concentración en ion sodio (total) es 1 molar, tendremos:  $\log \Delta E = (0,54 \times 10,40) - 4,20 = 1,42$ ; de donde  $E = 26,3$  mV y correspondiéndole un  $\Delta \text{pH} = 26,3/58,57 = 0,44$  (si se expresa en mV, se empleará el valor de  $f$  multiplicado por 1000). El pH corregido será entonces 10,84. Las varias formas de corrección tienen aplicación hasta pH cercano a 12, para un contenido en sodio de 0,1 M como máximo; para una concentración mayor, disminuye el pH, para el que puede tolerarse corrección. Como idea aproximada, se tiene que para 1 M, puede corregirse un pH de hasta cerca de 11, y para 4 M, hasta pH 10,5. Para temperaturas diferentes en algunos grados de  $22^\circ$  los factores indicados se conservan aproximadamente, pero cuando la diferencia es mayor, los datos corregidos se alejan de lo real. La aproximación general es de 0,1 a 0,2 de pH entre  $20^\circ$  y  $25^\circ$ . Para temperaturas superiores Powney y Jordan (<sup>200</sup>) han propuesto otra fórmula:  $\log \Delta \text{pH} = A \text{ pH}' + 0,46 \log (\text{Na}^+) - C$ , donde  $A$  y  $C$  son constantes empíricas con los valores, para  $A$ , a  $22^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $80^\circ$ , de 0,54, 0,355, 0,340 y 0,340; y para  $C$ , a  $22^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ , y  $80^\circ$  de 6,05, 3,55, 3,33 y 3,28, respectivamente.

A pesar de la aproximación que dan las fórmulas indicadas y de la aplicación de gráficos de correcciones, de aplicación más cómoda, no se puede tener garantía suficiente, sin previa comprobación de que el electrodo que se utiliza responde a esta situación; pues, aun el vidrio de composición normal,



según el tratamiento térmico que haya sufrido, puede no comportarse en todos los casos de acuerdo con lo que implican las correcciones empíricas indicadas (siendo tal vez debido a esto, que no coinciden en todos los casos las distintas formas de corrección propuestas). El mejor temperamento es, en consecuencia, deducir la corrección haciendo dos determinaciones con « bufer » de pH, uno algo superior (décimas) y otro inferior al de la solución de análisis y conteniendo la misma concentración de sodio (agregando a las « bufer » las cantidades que correspondan, de cloruro sódico). En esta forma, si bien la corrección no será perfecta, porque otros cationes de la solución pueden intervenir, será la más aproximada, y por lo menos se tendrán datos de valor comparativo, para, por ejemplo, la vigilancia de un proceso en el cual la solución en cuestión interviene.

Este mismo temperamento es recomendable para los casos de otros cationes y tanto más cuanto que los estudios realizados, aparte el caso del sodio, son muy incompletos.

Ultimamente ha aparecido en el comercio un electrodo de vidrio especial (Beckman; véase <sup>55</sup> y <sup>55a</sup>) que, según se asegura, responde hasta pH cercanos a 14, debiéndose aplicar correcciones sólo a partir de pH 10 y de un valor considerablemente inferior a las que deben aplicarse correlativamente para el 015. Con todo, este vidrio especial parece que actúa lentamente; no conviene para temperaturas superiores a la normal, ni para pH inferiores a 9. A propósito de vidrios especiales, Sokolov y Passinski (<sup>226</sup>) aseguran que un vidrio a base de 80 % de SiO<sub>2</sub>, 10 % de CaO y 10 % de Li<sub>2</sub>O funciona bien hasta pH cercano a 13 en presencia de cualquier ion alcalino, excepto litio.

Respecto a los errores que derivarían de una disminución de la actividad del agua, aceptando la teoría de Dole (<sup>52</sup>), corresponde mencionar los que se producen a pH muy bajos, o aún a pH moderados, en soluciones mixtas acuosa-solvente orgánico y en casos indeterminados en que por no poder aplicarse el electrodo de hidrógeno u otro de comparación (particularmente, quinhidrona), como ser emulsiones, pastas, etc., se presume que los datos obtenidos no se ajustan estrictamente a la verdad.



Como base para aceptar la influencia de la actividad del agua, se tiene el hecho de que en estos casos no se observan variaciones importantes de pH por intervención de cantidades moderadas de otros aniones o cationes o por aumento de temperatura, tal como sucede con los errores a pH alto, y, además, los pH obtenidos son superiores a los reales. Puede suponerse, entonces, que el proceso de electrodo en la superficie del vidrio se desarrolla sobre la base de la intervención del  $H_3O^+$  (hidronio), de modo que toda disminución de la actividad del agua debe afectar los equilibrios.

El proceso probablemente sea más complejo, ya que algunos vidrios de muy alta resistencia (composición:  $SiO_2$ , 72,1 %;  $CaO$ , 10,1;  $Na_2O$ , 13,5;  $MgO$ , 3,3;  $R_2O_3$ , 0,7) pueden actuar a pH aún algo menor de 0 (<sup>123</sup>) sin producir los errores del vidrio 015. Tal vez, entonces, también intervenga el grado de « turgencia » o hidratación superficial del vidrio unido a la solubilidad del mismo vidrio en la solución, teniendo en cuenta que, simultáneamente con el proceso de incorporación de los iones hidrógeno a la superficie del vidrio (mediando también la hidratación de éste), que es la base del equilibrio entre los iones del vidrio y de la solución, se desarrolla un fenómeno de simple disolución del vidrio; esto último debe influir en cuanto a la velocidad con que puede desarrollarse, frente a la velocidad del proceso fundamental y, quizá, también, considerando la forma de solubilidad, es decir, total o selectiva de los componentes del vidrio.

Los estudios de la acción de los pH bajos, son incompletos (<sup>51, 52, 54, 55, 80, 123, 130, 205</sup>), y en concreto puede establecerse que actualmente los datos obtenidos con el vidrio 015 a pH inferiores a 1 ó 2 (según la composición de la solución, o aún a pH más altos en medios parcialmente no acuosos o en ciertas emulsiones (aceites sulfonados, particularmente) o pastas (cremas, quesos, etc.), sólo pueden llegar a tener valor comparativo, mientras los potenciales del electrodo (es decir la f. e. m. de las pilas en que intervienen) se estabilicen (lo que no siempre es el caso, al revés de lo que pasa a pH altos, en que a menudo se obtiene constancia) y los otros componentes de la solución mantengan aproximadamente sus proporciones. Para pH bajos, los errores citados en la literatura no son



concordantes y ni tampoco, a un mismo pH, para distintos ácidos, lo que parecería indicar que interviene el tratamiento que haya podido sufrir el electrodo de vidrio; el anión del ácido tiene poca intervención.

**Consideraciones respecto del valor del electrodo como indicador de pH.** — En un capítulo anterior se ha hecho referencia al estudio experimental del electrodo de vidrio, comparándolo con el electrodo de hidrógeno, en iguales condiciones, o si no valiéndose de soluciones « bufer » de pH exactamente determinado. Esto constituye el aspecto primitivo o fundamental del problema, que debe completarse, para cada caso particular de aplicación, estableciendo el comportamiento en medios variados, de composición más o menos heterogénea. De acuerdo con estas consideraciones, cada electrodo requiere un estudio previo para establecer si en condiciones normales funciona efectivamente como electrodo de hidrógeno, en lo que respecta sobre todo a los valores de los incrementos, y luego es preciso determinar si sus potenciales responden correctamente a los verdaderos pH de una dada solución. En este sentido, aparte de los errores ácido o alcalino, que ya han sido mencionados y que pueden admitir cierta corrección, es posible que aparezcan otros errores, dentro de los límites de pH 2 a 8, cuando existen en la solución componentes desconocidos o, si se los conoce, cuando su acción sobre el vidrio no puede preestablecerse decisivamente.

En los numerosos casos concretos de aplicación a que el electrodo ha sido sometido hasta la fecha se ha tomado, como elementos de juicio comparativo, al electrodo de hidrógeno, siempre que éste pueda aplicarse de acuerdo con la composición de la solución, o si no al electrodo de quinhidrona, cuando hay base suficiente para admitir que en ese medio éste responde correctamente; de lo contrario se ha recurrido a veces al método colorimétrico y hasta al catalítico, con toda la menor garantía que ellos pueden ofrecer. Pero, precisamente el hecho de que el electrodo de vidrio admita mayor variedad de aplicaciones que los otros, incluso el de hidrógeno (que admite mucho mayor amplitud de escala de pH, sin errores de sal en ausencia de sistemas redox o de sustancias que « enve-



nenen » o alteren la superficie del platino), crea situaciones en que sólo podrá deducirse su valor, mediante apreciaciones indirectas. De ellas, se aprovecharán, p. ej., los estudios de curvas de valoración y de deducción de constantes de disociación de ácidos (caso de los oxidantes o reductores), los que, llevando a valores aceptables teóricamente, deben merecer fe, mientras no aparezcan otros métodos; o si no, también, el estudio de las indicaciones del electrodo, frente a variaciones intencionales de pH de la solución en cuestión, con posible variación también de la temperatura y considerando, en todo caso, la influencia que puedan tener determinados componentes. La obtención de potenciales estables, dentro de convenientes condiciones experimentales, es siempre factor imprescindible, como indicio posible de que el electrodo responde a un determinado estado del sistema, el que podrá depender, exclusivamente o no, de la actividad de los iones  $H^+$ .

Finalmente, en ciertos casos (cremas, pastas, jarabes, aceites sulfonados, etc.) podrá aceptarse al electrodo de vidrio como indicador aproximado de variaciones de pH, sin abrir juicio respecto del grado de aproximación entre cada dato individual y el verdadero pH; esto no deja de tener real valor como elemento de vigilancia o contralor en un proceso industrial, biológico, etc., en que pueda establecerse que las indicaciones del electrodo acusan un paralelismo con presumibles o probables variaciones de pH. Naturalmente, en estos supuestos, deberá rodearse el criterio de interpretación de la máxima circunspección.

**Aproximación de los datos obtenidos.** — Esta cuestión tiene dos aspectos: 1) establecer el grado de aproximación o precisión de cada determinación de pH, como miembro de una serie de determinaciones, realizadas todas ellas sobre la base de la « standardización » del electrodo con soluciones « bufer » de pH bien determinado; 2) grado de aproximación del pH obtenido, en lo que se refiere a la expresión de la verdadera actividad del ion  $H^+$ .

Para lo primero se recordará que un milivoltio equivale a 0,017 pH y que los estudios realizados por varios experimentadores con « bufer » comunes y con otras soluciones



(sangres, algunas soluciones salinas, etc.), procediendo por comparación con el electrodo de hidrógeno o con soluciones « bufer », permiten establecer una concordancia de 0,01 a 0,02 de pH. Sobre esta base y suponiendo que se opere con soluciones en que el electrodo de vidrio es capaz de funcionar normalmente, se deberá mencionar, resumiendo todo lo establecido con anterioridad en este escrito, los siguientes factores de influencia: a) Aparato de medición: deberá tener una sensibilidad a décimas de milivolt, manteniéndola con fidelidad, a través de una serie de determinaciones; con esto se pretenden errores inferiores a la centésima de pH, por efecto de la medición misma. b) Soluciones « bufer » de valor bien determinado, ya sea por su preparación de acuerdo con las normas establecidas para cada caso, ya sea por su determinación con electrodo de hidrógeno o quinhidrona. La cuestión de las pequeñas diferencias de pH que a veces aparecen en las tablas para estas soluciones, tiene aquí, en este primer caso que se está tratando, importancia secundaria; lo fundamental es que la serie de valores de pH sean correlativos de las respectivas actividades del ion  $H$ , a una determinada temperatura para la serie de « bufer »; y, con esto, se garantiza la correlatividad de los pH obtenidos con las soluciones en estudio, aunque podrá afectarles una diferencia constante, de acuerdo con los pH que se le asigne a los « bufer ». c) Aparte de que la curva característica de un determinado electrodo se establezca con relación a una serie de « bufer », y aun suponiendo que la composición de la solución es normal, en cuanto a límites de pH y ausencia de sustancias que lo afecten, siempre puede pensarse en la posibilidad de que las soluciones en estudio, de composición diferente a las « bufer », no se identifiquen exactamente con la curva que éstas producen. d) El potencial de asimetría del electrodo, mientras sea bajo, puede considerarse un factor constante, e igualmente las pérdidas eléctricas debidas a alguna imperfección de la aislación entre los polos de la pila. No así el potencial de difusión (a pesar de que las uniones líquidas sean siempre iguales), que será algo diferente, debido a distinta composición de las soluciones « bufer » empleadas en la calibración y las que se estudian. e) Los electrodos de referencia y la temperatura, considerados factores cons-



tantes, no han de ser causa de error. Conviene, sin embargo, insistir, respecto de la temperatura, en las varias influencias que tiene, si no se respeta su constancia; en primer lugar un error de temperatura significa que se aplicará un valor de  $f$  diferente del que correspondería; se produce otro error para los potenciales de los electrodos de referencia, sin perjuicio de que también intervengan, si la temperatura varía en el curso de la operación, fenómenos de histéresis en esos electrodos y en el mismo electrodo de vidrio, y potenciales de difusión anormales por diferencias de temperatura a través del puente electrolítico; finalmente, si las soluciones « bufer » tienen un coeficiente pequeño de temperatura, referente al pH, puede no ser lo mismo para las soluciones en estudio, lo que significaría atribuir a ellas un pH a una temperatura distinta.

Prácticamente resulta, entonces, que aún teniendo en cuenta los indicados factores, de modo de reducir al mínimo su influencia, cada determinación aislada tendrá una aproximación de centésimas de pH, y en general de  $\pm 0,05$  de pH. Esto podrá mejorarse, con la repetición de mediciones, y, por otra parte, operando con soluciones que por su composición requieran corrección o en que los potenciales sufran ligeras variaciones durante la medición, la aproximación podrá ser 0,1 o aún menor.

En cuanto al segundo aspecto del asunto, es decir la aproximación entre el pH obtenido, como indicación de la actividad del ion H de la solución, y la verdadera actividad, ofrece mayor dificultad aún. Si se emplea el método de calibración del electrodo con soluciones « bufer », corresponderá emplear sólo aquellas que ya tienen asignado un valor en pH, o, mejor expresado:  $\text{p}a\text{H}$  a una determinada temperatura, directamente referida a « actividad », lo que se consigue por la aplicación de las fórmulas de Debye y Hückel. Esto significa que, aparte de los factores mencionados en el primer caso, gravitará la aproximación que aquellas fórmulas puedan dar. Si, por otra parte, se prescinde del tipo indicado de calibración y se utilizan los valores de las tablas de los potenciales de los electrodos de referencia (determinados sobre la base del empleo de soluciones con actividad en ion H conocidas) y se mide el potencial de asimetría del electrodo de vidrio



como elementos para poder aplicar las fórmulas teóricas de deducción de pH en función de f. e. m., considerando a este electrodo como electrodo perfecto de hidrógeno, se tendrá mayor grado de incertidumbre, en cuanto esto último no puede aceptarse incondicionalmente y también, porque los potenciales de los electrodos de referencia, serán diferentes en décimas de milivolt (y hasta en milivolts) de los que se produzcan con las soluciones en estudio, aparte de que esos electrodos deberán prepararse exactamente en las condiciones indicadas por los investigadores especializados.

Todo esto deja bien aclarado que un mismo operador podrá permitirse comparar una serie de pH, para derivar conclusiones respecto de un determinado sistema químico, dentro de una aproximación de algunas centésimas de pH, para cada determinación aislada y más o menos del mismo orden (o ligeramente inferior), para las diferencias entre dos pH; pero mal podrán pretender esta aproximación dos operadores distintos, que operen independientemente, salvo cuando aparatos y detalles operatorios sean estrictamente iguales.

**Casos particulares de aplicación.** — Se enumerarán a continuación los casos hasta ahora estudiados en que el electrodo de vidrio tiene aplicación. Las respectivas citas bibliográficas permitirán completar la información.

Las soluciones diluídas de los cationes en general no afectan los potenciales del electrodo. Así se ha estudiado la hidrólisis de las sales de cobre, plomo y otros metales pesados (<sup>32</sup>, <sup>37</sup>, <sup>2a</sup>, <sup>95a</sup>), la formación de complejos del cobre con salicilato (<sup>168</sup>) la precipitación fraccionada de tierras raras (<sup>15</sup>), las sales de hierro (<sup>68</sup>, <sup>112a</sup>, <sup>177</sup>, <sup>138</sup>) y coagulaciones (<sup>205</sup>). Los alcalinos y alcalinotérreos en solución más o menos concentrada, y de acuerdo con el pH, tienen una acción desfavorable más o menos fuerte. Aproximadamente, el error producido es menor a medida que se avanza en la serie: sodio, litio, potasio, amonio, calcio, bario. Se lo ha aplicado a compuestos de magnesio; en el caso de soluciones concentradas de sulfato de magnesio hay error apreciable (<sup>1</sup>, <sup>123</sup>); con ion calcio puede aparecer una función parcial de electrodo de calcio, después de ciertos límites de concentración y pH (<sup>81</sup>) (<sup>231</sup>), interviniendo también la com-



posición del vidrio. Con soluciones de amoníaco diluídas se comporta bien, pero no en soluciones concentradas (<sup>116</sup>, <sup>123</sup>), análogamente con sales amoniacaes.

Los aniones en general tienen poca influencia (<sup>32a</sup>), pero soluciones de ácidos que produzcan un pH inferior a 1 ó 2, dan error apreciable (<sup>19</sup>, <sup>151</sup>). Se lo ha aplicado para ferrocianuros, incluso tintas a base de ferrocianuros (<sup>139</sup>, <sup>225</sup>) y a soluciones coloidales de ácido silíceo (<sup>127</sup>, <sup>128</sup>).

Han sido estudiadas las constantes de disociación de los ácidos carbónico (<sup>152</sup>, <sup>153</sup>, <sup>251</sup>), sulfuroso (<sup>213a</sup>), hipocloroso (<sup>26</sup>, <sup>77</sup>, <sup>129</sup>); para el anión cromato se ha estudiado el equilibrio « cromato-dicromato » y las constantes de disociación del ácido (<sup>134a</sup>) (<sup>175</sup>). En general es apropiado para la determinación de las *pK* de los ácidos (<sup>16</sup>), para sulfitos, sulfuros (<sup>2</sup>, <sup>198</sup>, <sup>218</sup>) y peróxidos (<sup>206</sup>). Para baños de galvanoplastia (<sup>224</sup>). Curvas de neutralización de oxiácidos del fósforo han sido obtenidas mediante este electrodo (<sup>164</sup>, <sup>165</sup>).

Para volumetrías directa y diferencial, véase (<sup>1c</sup>, <sup>167</sup>, <sup>156</sup>, <sup>29</sup>, <sup>30</sup>, <sup>96</sup>, <sup>185</sup>).

En el campo de los compuestos orgánicos, hay publicaciones respecto de su aplicación al estudio de hidrólisis de cetonas halogenadas (<sup>65</sup>), al carbón coloidal (<sup>250</sup>), soluciones de jabones (<sup>201</sup>), nitrofenoles (<sup>189a</sup>), aminoácidos (<sup>61</sup>, <sup>205a</sup>). En soluciones alcohólicas, no se puede aplicar a la determinación de las constantes de disociación de aminas y ácidos orgánicos (<sup>88</sup>). Según Izmailov y Bel' Gova (<sup>130</sup>) el electrodo de vidrio funciona bien hasta pH 9,5 en líquido hasta con 40 % de alcohol; pH 8, hasta 50 %, y pH 7, hasta 70 % de alcohol. Según Yui (<sup>264a</sup>) se producen anomalías en líquidos con más de 30 % de alcohol.

Dentro de las aplicaciones a casos de sustancias varias, se tienen las determinaciones de pH en agua destilada y en general en soluciones de muy baja capacidad « bufer », con la precaución de usar un dispositivo que permite renovar continuamente el líquido (líquido corriente) en contacto con el electrodo, para evitar la influencia del álcali cedido por el vidrio mismo (<sup>21</sup>, <sup>22</sup>, <sup>64</sup>, <sup>96a</sup>, <sup>72</sup>, <sup>217</sup>). En estas operaciones debe establecerse la velocidad de escurrimiento mínima necesaria para obtener potenciales constantes y debe operarse de modo



que no se obtengan potenciales accesorios debido al escurrimiento por tubos capilares. Para el agua de mar véase (3). Su empleo para aguas comunes es general hoy día, incluso aguas residuales (128a) y de calderas (96a).

Para aceites sulfonados, el asunto de la exactitud de este electrodo aun está en discusión, pero en general se acepta que los datos obtenidos son más dignos de fe que los que da el electrodo de quinhidrona o la colorimetría (19a, 191a, 23, 194).

Para soluciones de materias colorantes véase (253). En la industria del cuero y los taninos ha sido muy ensayado, con resultado tan conveniente que es recomendado por la Sociedad Internacional del Comercio del Cuero (20, 26, 19a, 25, 113, 186, 111, 189, 191, 195, 245, 246, 188, 199).

En la industria del papel y de la celulosa, donde intervienen sulfitos, sulfuros, hipocloritos, colas, etc., también es empleado convenientemente (28, 40, 41, 36, 37, 38, 39, 77, 144, 162b, 174, 212, 212a, 218, 220, 244, 259). Para tintas, aparte de los casos de ferrocianuros ya indicados, también ha sido empleado para tintas galotánicas (17). En cereales, para pastas de fermentación, también se utiliza (140); para el látex, igualmente (149), para jabones (201).

En química agrícola, particularmente para tierras, se han publicado numerosos estudios (12a, 43, 44, 45, 46, 101a, 104a, 118, 112b, 149a, 149b, 172, 173, 178). En la industria azucarera (24, 34a, 248) y en el estudio de la inversión de la sacarosa (24). En la industria de la lechería (manteca, queso, cremas) (162, 187); en alimentos y conservas (10); en bebidas alcohólicas (whisky) (213b).

Para el caso de aceites en presencia de alcohol metílico como disolvente, se ha aplicado (207a) y también para determinar la acidez de aceites aisladores, disueltos en butanol normal, en presencia de 1 % de agua, para poder obtener curvas regulares (75). En estos casos los datos tienen sólo valor de comparación ya que en líquidos no acuosos el electrodo no funciona bien (130).

En el terreno de la biología se considera al electrodo de vidrio como el más conveniente. En bacteriología para cultivos (1a, 85, 27b, 146a, 147, 224b); en determinaciones in vivo e in vitro, para suero, tejidos y sangre (3a, 7, 35, 47, 56, 57, 76, 78, 83a, 99, 103, 101, 104a, 109, 110, 111a, 118a, 143, 197a, 221, 222, 223, 232, 263, 141, 224c, 228), para sangre in vivo, en particular véase (137, 136c, 180, 181, 182, 239,



<sup>240</sup>, <sup>42</sup>); para músculos, tejidos y tumores, in vivo (<sup>3b</sup>, <sup>5</sup>, <sup>243</sup>) para la piel (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>), epitelio estomacal (<sup>209</sup>, <sup>241</sup>); en orina (<sup>25a</sup>). Otras aplicaciones en biología (<sup>86</sup>, <sup>252a</sup>, <sup>237</sup>, <sup>256</sup>, <sup>9</sup>, <sup>62a</sup>, <sup>112</sup>, <sup>46a</sup>); dentistería (<sup>21</sup>, <sup>224</sup>).

Para registro continuo de pH véase, en tejidos vivos (<sup>58</sup>, <sup>59</sup>, <sup>60</sup>), y en general (<sup>219</sup>, <sup>249</sup>, <sup>238</sup>, <sup>133</sup>, <sup>169</sup>, <sup>171a</sup>, <sup>215a</sup>).

Completando este resumen de las aplicaciones actuales del electrodo de vidrio, conviene mencionar otra interesante aplicación que no se refiere a la determinación de pH, sino como electrodo de referencia, en procedimientos potenciométricos de procesos de precipitación (p. ej. argentometría) o de oxidación-reducción (<sup>147a</sup>, <sup>230</sup>, <sup>251a</sup>). Siendo el electrodo de vidrio de naturaleza « inerte », significa que si se introduce en una solución que ha de someterse a una valoración en condiciones tales que durante la operación no se produzca una variación de pH, ha de adquirir un potencial estable (o casi estable) a pesar de los agregados de reactivo y que servirá como potencial de referencia, frente al potencial que vaya adquiriendo el electrodo indicador (por ej. de plata para una argentometría, de platino para un procedimiento redox). Esta aplicación significa la ventaja de un electrodo permanente, y que no ha de impurificar a la solución con el puente electrolítico que sería necesario para un electrodo de referencia de calomel o, con la ventaja, respecto de algún otro tipo de electrodo interno (p. ej. metálico) de que hay mayores garantías de estabilidad en el potencial (a pH constante). La desventaja consiste en la alta resistencia del vidrio que no permite operar tan cómodamente en las lecturas de f. e. m. como con los sistemas comunes de volumetría potenciométrica.

Los electrodos para esta aplicación pueden ser los comunes empleados para las determinaciones de pH o simplemente (<sup>230</sup>) se los prepara estirando un tubo de vidrio 015 en la forma de una aguja de punto, cerrando un extremo y luego agregando unas gotas de mercurio en el interior y llevando el contacto hacia el exterior mediante un alambre de platino. En este último caso, el potencial es del tipo « vidrio-metal », y si bien Thompson (<sup>233</sup>), al proponer su electrodo plateado y cobreado, al cual ya se hizo referencia para las determinaciones de pH, dice que con mercurio en el interior no tiene buenos



resultados para pH, Stewart y Carruth <sup>(230)</sup> lo consideran bueno como electrodo de referencia.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) AMIS E. S. y GABBARD J. L. — *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 557 (1937).
- (1a) ALLYN y BALDWIN. — *J. Bact.* **23**, 369 (1932).
- (1b) ATEN A. H. W., BOERLAGE L. y GARSSSEN Y. E. — *Chem. Weekblad* **37**, 158 (1940).
- (1c) ATEN A. H. W., BOERLAGE L. y GARSSSEN Y. E. — *Rec. Trav. Chim.* **59**, 617 (1940).
- (2) ATKIN W. R., GOLDMAN L. y THOMPSON F. C. — *J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.* **17**, 568 (1933).
- (3) BALL E. G. y STOCK C. C. — *Biol. Bull.* **73**, 221 (1937).
- (3a) BAYLISS, KERRIDGE y CONWAY-WERNEY. — *J. Physiol.* **61**, 448 (1926).
- (3b) BALL G. H. — *J. Lab. Clin. Med.* **25**, 992 (1940).
- (4) BEANS H. I. y WALDEN G. H. — *J. Am. Chim. Soc.* **50**, 2672 (1928).
- (5) BECK F. F., MUSSER R., CARR C. J. y KRANTZ J. C. — *Am. J. Cancer* **32**, 434 (1938).
- (6) BEDFORD M. H., KELLER W. H. y GABBARD J. L. — *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3953 (1933).
- (7) BEHRMANN V. G. y FAY N. — *Science* **90**, 188 (1939).
- (7b) BENGOLEA D. J. y GONZÁLEZ POCCARD A. — *Boletín Obras Sanitarias* N° 36 (1940).
- (8) BENNEWITZ K. y KELLNER E. — *Z. Anal. Chem.* **102**, 1 (1935).
- (9) BISGAARD A. y MADSEN J. — *C. R. Tra. Lab. Carlsberg* **22**, 75 (1938).
- (10) BLAIR J. S. — *Trans. Electroch. Soc.* **74**, 567 (1938).
- (11) BLANK I. H. — *J. Investigative Derm.* **2**, 67 (1939).
- (12) BLANK I. H. — *J. Investigative Derm.* **2**, 75 (1939).
- (12a) BORATYNSKI K. — *Roczn. Nauk. Roln. Lesn.* **43**, 213 (1937).
- (13) BORELIUS G. — *Ann. Physik* (4), **59**, 447 (1916).
- (14) BORELIUS G. — *Ann Physik* (4) **45**, 929 (1914).
- (15) BOWLES J. A. C. y PARTDRIDGE H. M. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 124 (1937).
- (16) BRITTON H. T. S. y ROBINSON R. A. — *Trans. Faraday Soc.* **28**, 531 (1932).
- (17) BROMLEY H. A. — *Analyst* **60**, 533 (1935).
- (18) BROWN W. E. L. — *J. Sc. Instrum.* **2**, 12 (1924).
- (19) BUCHBÖCK G. — *Z. Phys. Chem., A* **156**, 232 (1931).
- (19a) BURTON D. — *J. Int. Soc. Leather Trades Chem.* **21**, 301 (1937).
- (20) BURTON J. D. y BATESON J. — *J. Intern. Soc. Leather Trade Chem.* **19**, 306 (1935).
- (21) BURTON J. D., MATHESON H. y ACREE S. F. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **6**, 79 (1934).
- (22) BURTON J. D., MATHESON H. y ACREE S. F. — *J. Res. Bureau of Standards* **12**, 67 (1934).
- (23) BURTON J. D. y ROBERTSHAV G. F. — *J. Intern. Soc. Leath. Trade Chem.* **18**, 19 (1934).
- (23a) BUTLER J. A. V. — *Electrocapillarity* 1940, (Chemical Publish. Co., New York).
- (24) CADY H. P. e INGLE J. D. — *J. Phys. Chem.* **40**, 837 (1936).
- (25) CAMERON D. H. y McLAUGHLIN G. D. — *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **25**, 325 (1930).
- (26) CAMERON D. H. — *J. Am. Leather Chem. Ass.* **26**, 7 (1931).
- (27) CAMERON A. E. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 436 (1937).
- (27a) CHERRY R. A. — *Electroch. Society Preprint.* **72-12** (1937).
- (27b) CARREL C. R. — *C. R. Soc. Biol.* **102**, 639 (1929).
- (28) CHALON O. T. — *Paper Trade J.* **104**, 26 (1937).
- (29) CLARKE B. L., WOOTEN L. A. y COMPTON K. G. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **3**, 321 (1931).
- (30) CLARKE B. L. y WOOTEN L. A. — *J. Phys. Chem.* **33**, 1468 (1929).
- (31) COMPAIGNE E. E. y FOSDICK L. S. — *Bull. Northwest, Univ. Dental School* **38**, 27 (1938).

- (32) CRANSTON J. A. y BROWN H. T. — *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1455 (1937).  
(32a) CRANSTON J. A. y BROWN H. F. — *J. Roy. Tech. Coll.* (Glasgow) **4**, 3 y 46 (1937).  
(33) CRANSTON J. A. y BROWN H. F. — *J. Chem. Soc.*, 578 (1940).  
(34) CREMER M. — *Z. Biol.* **47**, 562 (1906).  
(34a) CRITES NEWTON. — *Repts Assoc. Hawaiian Sugar. Tech. Chem. Eng. Sect.* **14**, 41 (1935).  
(35) DALLEMAGNE M. J. — *Bioch. Z.* **291**, 159 (1937).  
(36) DAVIDSON G. F. — *J. Textile Inst.* **24**, 185 (1933).  
(37) DAVIDSON G. F. — *Paper Trade J.* **90**, 24 (1934).  
(38) DAVIDSON G. F. — *Paper Trade J.* **90**, 46 (1934).  
(39) DAVIDSON G. F. — *Paper Trade J.* **99**, 292 (1934).  
(40) DAVIDSON G. F. — *Worlds Paper Trade Rev.* **102**, 495 (1934).  
(41) DAVIDSON G. F. — *Worlds Paper Trade Rev.* **102**, 530 (1934).  
(42) DEAN H. L. y WALKER R. H. — *Proc. Iowa Ac. Sc.* **41**, 127 (1934).  
(43) DEAN H. L. y WALKER R. H. — *Proc. Iowa Ac. Sc.* **42**, 105 (1935).  
(44) DEAN H. L. y WALKER R. H. — *J. Am. Soc. Agron.* **27**, 429, 519 (1935).  
(45) DEAN H. L. y WALKER R. H. — *J. Am. Soc. Agron.* **27**, 585 (1935).  
(46) DEAN H. L. y WALKER R. H. — *J. Am. Soc. Agron.* **27**, 429 (1935).  
(46a) DICKINSON S. — *J. Physiol.* **95**, 15 (1939).  
(47) DIEL D. B., DALY C. y FORBES W. H. — *J. Biol. Chem.* **117**, 569 (1937).  
(48) DOLE M. — *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 620 (1931).  
(49) DOLE M. — *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4260 (1931).  
(50) DOLE M. — *J. Phys. Chem.* **36**, 1570 (1932).  
(51) DOLE M. — *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2120 (1932).  
(52) DOLE M. — *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3095 (1932).  
(53) DOLE M. — *J. Chem. Phys.* **2**, 862 (1934).  
(54) DOLE M. y WIENER B. Z. — *Trans. Electroch. Soc.* **72**, 107 (1937).  
(55) DOLE M., ROBERTS R. M. y HOLLEY C. E. — *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 725 (1941)  
(55a) DOLE M. — *The Glass Electrode*, 1941 (John Wiley, N. York).  
(55b) DOLE M. — *Acta Physicochim. URSS* **10**, 707 (1939).  
(56) DU BOIS D. — *J. Biol. Chem.* **88**, 729 (1930).  
(57) DU BOIS D. — *Science* **76**, 441 (1932).  
(58) DUBUISSON M. — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **35**, 609 (1937).  
(59) DUBUISSON M. — *Proc. Physiol. Soc.* **5**, Junio (1937).  
(60) DUBUISSON M. — *J. Physiol.* **90**, 47 P (1937).  
(61) DUNN M. y LOSHAKOFF A. — *J. Biol. Chem.* **113**, 359 (1936).  
(62) DUSPIVA F. — *Z. Physiol. Chem.* **241**, 168 (1936).  
(62a) DUSPIVA F. — *C. R. Lab. Carlsberg* **21**, 167 (1936).  
(63) DUSSER J. G., MCCULLOCH W. S. y NIMS L. — *J. Cell and Comp. Physiol.* **10**, 277 (1937).  
(64) EDWARDS E. G. y EVANS D. P. — *J. Chem. Soc.*, 1938 (1937).  
(65) EDWARDS E. G., EVANS D. P. y WATSON H. B. — *J. Chem. Soc.*, 1942 (1937).  
(66) ELDER L. W. y WRIGHT W. H. — *Proc. Nat. Ac. Sc.* **14**, 936 (1928).  
(67) ELDER L. W. — *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3266 (1929).  
(68) ELDER L. W. — *Trans. Electroch. Soc.* **57**, 49 (1930).  
(69) ELEMA B. — *Chem. Weekbl.* **28**, 223 (1931).  
(70) ELEMA B. — *Chem. Weekbl.* **28**, 234 (1931).  
(71) ELEMA B. — *Chem. Weekbl.* **29**, N° 45 (1932).  
(72) ELLIS S. B. y KIEHL S. — *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2139 (1935).  
(73) ELLIS S. B. y KIEHL S. — *Rev. Sc. Instr.* **4**, 131 (1933).  
(73a) ERRERA J., REDING R. y SLOSSE A. — *Bull. Soc. Ch. Biol.* **12**, 470 (1930).  
(74) EUSTROPIEV K. S. y SNIKOVSKAYA N. V. — *C. R. Ac. Sc. (USSR)* **4**, 421 (1934).  
(75) EVANS R. N. y DAVENPORT J. E. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **8**, 287 (1936).  
(76) FALK K. G. y MCGUIRE G. — *J. Biol. Chem.* **105**, 379 (1934).  
(77) FOREST G. y DAVIDSON. — *J. Text. Inst.* **24**, 185 (1933).  
(78) FOSHINDER R. J. y SCHOONOVER J. — *J. Biol. Chem.* **88**, 605 (1930).  
(79) FREUNDLICH H. y RONA. — *Sitz. Preuss. Akad. Wiss.*, **20**, 396 (1920).



- (80) FRAZER, PATRICK y SMITH.—*J. Phys. Chem.* **31**, 897 (1927).
- (81) FRITSCH A.—*J. Am. Leather Chem. Ass.* **33**, 592 (1938).
- (82) GABBARD J. L. y DOLE M.—*Trans. Electroch. Soc.* **72**, 129 (1937).
- (83) GARDINER W. C. y SANDERS H. L.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 274 (1937).
- (83a) GERMAN B. y WYMAN J.—*J. Biol. Chem.* **117**, 533 (1937).
- (84) GILBERT E. C. y COBB A.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **5**, 69 (1933).
- (85) GLICK D. P. y GEE L. L.—*J. Bact.* **33**, 34 (1937).
- (86) GOLDFEDER A., PARTRIDGE H. M. y BOWLES A. C.—*Z. Krebsforsch.* **40**, 186 (1933).
- (87) GOODHUE L. D.—*Iowa State College J. Sci.* **10**, 7 (1935).
- (88) GOODHUE L. D. y HIXON R. M.—*J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1688 (1935).
- (89) GREVILLE G. D. y McLAGAN F.—*Trans. Faraday Soc.* **27**, 210 (1931).
- (90) GREVILLE G. D. y McLAGAN F.—*J. Am. Chem. Soc.*, **720** (1932).
- (91) GROSS P. y HALPERN O.—*J. Chem. Phys.* **2**, 136 (1934).
- (92) GROSS P. y HALPERN O.—*Z. Phys. Chem.* **115**, 54 (1925).
- (93) GROSS P. y HALPERN O.—*Z. Phys. Chem.* **118**, 255 (1925).
- (94) GUGGENHEIM E. A.—*J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1315 (1930).
- (95) HABER F. y KLEMENSIEVICZ Z.—*Z. Phys. Chem.* **67**, 385 (1909).
- (95a) HAGISAWA H.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)* **18**, 275 (1939).
- (96) HALL N. F., JENSEN M. A. y BAERCKSTROM S.—*J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2217 (1928).
- (96a) HANLON R. T.—*Combustion* **11**, 41 (1930).
- (97) HAMILTON E. H. y HUBBARD D.—*J. Research Natl. Bur. Stand.* **27**, 27 (1941).
- (98) HARNED H. S. y WRIGHT D. D.—*J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4849 (1933).
- (99) HARRIS I., RUBIN E. L. y SHUTT W. J.—*J. Physiol.* **81**, 147 (1934).
- (100) HARRISON G. B.—*J. Chem. Soc.* 1528 (1930).
- (101) HARTSUCH P. J.—*J. Infect. Dis.* **59**, 183 (1936).
- (101a) HATOS G. y GOLL G.—*Magyar Chem. Folyoirat* **36**, 23 (1930).
- (102) HAUGAARD G.—*Z. Phys. Chem.*, A **160**, 279 (1932).
- (103) HAUGAARD G.—*Biochem. Z.* **274**, 231 (1934).
- (104) HAUGAARD G.—*Kem. Maanedstid* **17**, 33 (1936).
- (104a) HAUGAARD G.—*C. R. Trav. Lab. Carls.* **20**, 1 (1934).
- (105) HAUGAARD G.—*C. R. Trav. Lab. Carls.* **22**, 199 (1938).
- (106) HAUGAARD G.—*J. Phys. Chem.* **45**, 148 (1941).
- (107) HAUGAARD G.—*Nature* **140**, 66 (1937).
- (108) HAUGAARD G.—*Glasstech. Ber.*, **17**, 104 (1939).
- (109) HAUGAARD G. y LUNDSTEEN E.—*Bioch. Z.* **285**, 270 (1936).
- (110) HAUGAARD G. y LUNDSTEEN E.—*C. R. Tra. Lab. Carls.* **21**, 85 (1936).
- (111) HAUGAARD G.—*J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.*, **21**, 582 (1937).
- (111a) HAYARD R. E. y KERRIDGE P. T.—*Bioch. J.* **23**, 600 (1929).
- (112) HAVEMANN R. y GROSCURTH G.—*Med. Welt.* **10**, 367 (1936).
- (112a) HAZEL F. y SORUM C. H.—*J. Am. Chem. Soc.* **53**, 49 (1931).
- (112b) HEINTZE S. G.—*J. Agr. Sci.* **24**, 28 (1934).
- (113) HEPBURN T. F. G.—*J. Intern. Soc. Leather Trade Chem.* **17**, 268 (1933).
- (114) HIGHBERGER J. A. y THAYER F. D.—*J. Am. Leather Chem. Ass.* **30**, 339 (1935).
- (115) HIGHBERGER J. H.—*J. Am. Leather Chem. Ass.* **31**, 32 (1936).
- (116) HILL S. E.—*J. Gen. Physiol.* **12**, 813 (1929).
- (118) HISSINK D. J., CROWTHER E. M. y HEINTZE S. G.—*Trans. 3<sup>o</sup> Int. Cong. Soil Sc. Oxford.* **1**, 127 (1935).
- (118a) HOLDEN H. F.—*Australian J. Expl. Biol. Med. Sci.* **16**, 193 (1938).
- (119) HOROVITZ K.—*Z. Physik.* **15**, 369 (1923).
- (120) HOROVITZ K.—*Z. Phys. Chem.* **115**, 424 (1925).
- (121) HOROVITZ K., HORN F., ZIMMERMANN J. y SCHNEIDER J.—*Sitz. Akad. Wiss. Wien (II a)*, **134**, 259, 335 (1925).
- (122) HORWITT, M. K.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11**, 30 (1939).
- (123) HUBBARD D., HAMILTON E. H. y FINN A. N.—*J. Res. Nat. Bur. Standards* **22**, 339 (1939).
- (124) HUGHES W. S.—*J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2860 (1922).
- (125) HUGHES W. S.—*J. Chem. Soc.* 491 (1928).
- (126) HUMPHREYS R. G.—*Chem. and Ind.* **58**, 281 (1939).



- (127) HURD C. B. y CARVER C. H. — *Z. Phys. Chem.* **37**, 321 (1933).  
(128) HURD C. B. y GRIFFITH R. L. — *J. Phys. Chem.* **39**, 1155 (1935).  
(128a) INGOLS R. S. y HEUKELEKIAN H. — *Ind. Eng. Chem.* **32**, 401 (1940).  
(129) INGHAM N. A. y MORRISON J. — *J. Chem. Soc.*, 1200 (1933).  
(130) IZMAILOV N. A. y BEL'GOVA N. A. — *J. Gen. Chem.* (USSR) **8**, 1873 (1938).  
(130a) JOHNSON W. C. — *Chem. and Ind.* **58**, 573 (1939).  
(130b) JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN. Patente (Inglat.) 495.303. Nov. 10 (1938).  
(131) JORDAN H. F., BRASS P. D. y ROE C. R. — *Ing. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 182 (1937).  
(132) JORDAN D. V. — *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1305 (1938).  
(133) KAHLER H., DE EDS F. J., ROSENTHAL y KOEGTLIN. — *Am. J. Phys.* **91**, 225 (1929).  
(134) KAHLER H. y DE EDS F. J. — *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 2998 (1931).  
(134a) KAUFMANN H., LAUDER W. B. y KEPNER R. K. — *Ind. Eng. Chem.* **32**, 423 (1940).  
(135) KERRIDGE P. M. — *Bioch. J.* **19**, 611 (1925).  
(136) KERRIDGE P. M. — *J. Sci. Instr.* **3**, 404 (1926).  
(136a) KORDATZKI W. — Patente 629.280 (Alemania).  
(136b) WILDE G. — *Dansk Tids. Farm.* **9**, 129 (1935).  
(136c) KING C. E. y BENZ E. W. — *Science* **92**, 409 (1940).  
(137) KRATZ L. — *Kolloid. Z.* **86**, 51 (1939).  
(137a) KRYUKOV P. A. y KRYUKOV A. A. — *Zavodskaya Lab.* **6**, 619 (1937).  
(137b) KRATZ L. — *Z. Electroch.* **46**, 259 (1940).  
(137c) KRATZ L. — *Z. Electroch.* **46**, 253 (1940).  
(137d) KRYUKOV P. A. y KRYUKOV A. A. — Patente, Russ. 51.509 (Julio 1937).  
(138) LAMB H. B. y JACQUES H. G. — *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1215 (1938).  
(139) LANDFORD D. E. y KIEHL S. J. — *J. Phys. Chem.* **45**, 300 (1941).  
(140) LANDIS Q. — *Cereal Chem.* **11**, 313 (1934).  
(141) LAUG E. P. — *J. Biol. Chem.* **88**, 551 (1930).  
(142) LAUG E. P. — *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1034 (1934).  
(143) LAUG E. P. — *J. Biol. Chem.* **106**, 161 (1934).  
(144) LEITZ C. F. y KOBE K. A. — *Pacific Pulp Trader Ind.* **9**, 10 (1935).  
(144a) LENGUEL B. — *Z. Phys. Chem. A* **153**, 425 (1931).  
(145) LENGUEL B. y BLUM E. — *Trans Farady Soc.* **30**, 461 (1934).  
(145a) LENGUEL B. y VINCZE J. — *Glastech. Ber.* **18**, 273 (1940).  
(146) LENGUEL B. y SAMMT A. — *Z. Physik Chem.* **181 A**, 55 (1937).  
(146a) LLOYD CLAFF C. — *Science* **94**, 285 (1941).  
(147) LONGSWORTH L. G. y MACINNES D. A. — **29**, 595 (1935); *J. Bact.* **31**, 287 (1936); *J. Bact.* **32**, 567 (1936).  
(147a) LYKKEN L. y TUENMLER F. D. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14**, 67 (1942).  
(149) MC GAVACK J. y RUMBOLD J. S. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **3**, 94 (1931).  
(149a) MC GEORGE W. T. — *J. Assoc. Off. Agr. Chem.* **21**, 246 (1938).  
(149b) MC GEORGE W. T. — *J. Am. Soc. Agron.* **29**, 841 (1937).  
(150) MC INNES D. A. y BELCHER D. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **5**, 199 (1933).  
(151) MC INNES D. A. y BELCHER D. — *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3315 (1931).  
(152) MC INNES D. A. y BELCHER D. — *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1683 (1935).  
(153) MC INNES D. A. y BELCHER D. — *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2630 (1933).  
(154) MC INNES D. A. y COWPERTHWAITE I. W. — *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 555 (1931).  
(155) MC INNES D. A. y DOLE M. — *J. Gen. Physiol.* **12**, 805 (1929).  
(156) MC INNES D. A. y DOLE M. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1**, 57 (1929).  
(157) MC INNES D. A. y DOLE M. — *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 29 (1930).  
(157a) MC INNES D. A. y LONGSWORTH L. G. — *Trans Electrochem. Soc. Preprint.* **71**, 14 (1937).  
(158) MANTERE V. — *Acta Chem. Fennica* **7 A**, 119 (1934).  
(158a) MIRSKY A. E. y ANSON M. L. — *J. Biol. Chem.* **81**, 581 (1929).  
(159) MORTON C. — *J. Chem. Soc.* 2469 (1932).  
(160) MORTON C. — *J. Sci. Instr.* **7**, 187 (1930).  
(161) MICHAELIS. — *Naturwiss.* **14**, 33 (1926).  
(162) MICHAELIS. — *Science* **83**, 213 (1936).  
(162a) MIRSKY A. E. y ANSON M. L. — *J. Biol. Chem.* **81**, 581 (1929).



- (162b) MILOV B. G. — *Bumazhnaya Prom.* **17**, 5 (1939).  
 (162) MOHR W. y RITTERHOF K. — *Proc.* **11**, *World's Dairy Congress Berlin* **2**, 540 (1937).  
 (164) MORTON C. — *Pharm. J.* **125**, 102 (1930).  
 (165) MORTON C. — *Chem. and Drug.* **113**, 138 (1930).  
 (166) MORTON C. — *J. Chem. Soc.* 2977 (1931).  
 (167) MORTON C. — *J. Chem. Soc.* 2983 (1931).  
 (168) MORTON C. — *Trans. Faraday Soc.* **28**, 84 (1932).  
 (169) MORTON C. — *J. Chem. Soc.* 2469 (1932).  
 (170) MORTON C. — *J. Chem. Soc.* 256 (1934).  
 (171) MOUQUIN H. y GARMAN L. R. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 287 (1937).  
 (171a) MÜLLER F. y DÜRICHEN W. — *Z. Elektrochem.* **42**, 730 (1936).  
 (171b) MÜLLER O. H. y PERSON COOPER E. — *J. Lab. Clin. Med.* **26**, 884 (1941).  
 (172) NAFTEL J. A., SCHOLLEMBERG C. J. y BRADFIELD R. — *Soil Res.* **3**, 222 (1933).  
 (173) NAFTEL J. A. — *Soil Res.* **4**, 41 (1934).  
 (174) NEUMANN R. S., KARGIN V. A. y FOKIMA E. A. — *Cellulosa Chem.* **17**, 16 (1936).  
 (175) NEUSS J. D. y RIEMAN W. — *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2238 (1934).  
 (176) NICHOLS M. L. y SCHEMPF J. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, 286 (1938).  
 (177) NICOLSKY B. y EWSTROPIEW K. — *J. Phys. Chem. Moscow* **1**, 729 (1930); *Proc. Leningrad. Lab.* **Nº 12**, 5 (1930).  
 (178) NICOLSKY B. — *Lening. Ac. Agr. Sci.* **Nº 12**, 51 (1930).  
 (179) NICOLSKY B. — *Acta Physico-Chim. (USSR)* **7**, 597 (1937).  
 (179a) NIKOLSKI B. P. — *J. Fiz. Khim.* **10**, 495 (1937).  
 (179b) NIKOLSKI B. P. — *J. Phys. Chem. (USSR)* **10**, 495, 504 y 513 (1937).  
 (179c) NIKOLSKI B. P. y TOLMATCHEVA T. A. — *J. Fiz. Khim.* **10**, 513 (1937).  
 (180) NIMS L. F., BURR H. S. y LANE C. T. — *Yale J. Biol. Med.* **9**, 65 (1936).  
 (181) NIMS L. F. y MARSHALL C. — *Yale J. Biol. Med.* **10**, 241 y 445 (1938).  
 (182) NIMS L. F., MARSHALL C. y BURR H. S. — *Science* **87**, 1197 (1938).  
 (183) NORDBO R. — *Tids. Kjemt Bergvesen* **13**, 63 (1933).  
 (184) PAIC M. — *J. Chem. Phys.* **35**, 327 (1938).  
 (185) PAIC M. — *Compte Rendus* **207**, 151 (1938).  
 (186) PAPINEAU COUTURE A. — 14 *Congres Chim. Ind.*, Oct. 1934 (París).  
 (187) PARKS L. R. y BARNES C. R. — *Ind. Eng. Chem.* **7**, 71 (1935).  
 (188) PARSY G. — 14 *Cong. Chim. Ind.*, Oct. 1934 (París).  
 (189) PARSY G. — *J. Intern. Soc. Leather Trade Chem.* **20**, 84 (1936).  
 (189a) PARTRIDGE H. M. y BOWLES J. A. — *Mikrochemie* **11**, 326 y 337 (1932).  
 (190) PASSINSKY A. — *Zavodskaya Lab.* **8**, 868 (1939).  
 (191) PARSY G. — *J. Intern. Soc. Leather Trade Chem.* **20**, 84 (1936).  
 (191a) PARSY G. — *J. Int. Soc. Leather Trade Chem.* **21**, 261 (1937).  
 (192) PCHELIN V. A. — *J. Phys. Chem. (USSR)* **13**, 490 (1939).  
 (194) PARSY G. — *J. Intern. Soc. Leather Trade Chem.* **21**, 261 (1937).  
 (194a) PARSY G. — *J. Int. Soc. Leather Trades Chem.* **20**, 188 (1936).  
 (195) PARSY G. — *Le cuir technique* **26**, 152 (1937).  
 (197) PICKFORD G. E. — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **36**, 154 (1937).  
 (197a) PLATT B. S. y DICKINSON S. — *Bioch. J.* **27**, 1069 (1933).  
 (198) PLEASS W. D. — *J. Soc. Chem. Ind.* **48**, 152 T (1929).  
 (199) PLEASS W. D. — *Arch. Phys. Biol.* **9**, 267 (1931).  
 (200) POWNEY J. y JORDAN D. O. — *J. Soc. Chem. Ind.* **56**, 133 T (1937).  
 (201) POWNEY J. y JORDAN D. O. — *Trans. Faraday Soc.* **34**, 363 (1938).  
 (202) QUITTNER F. — *Sitz Akad. Wiss. Wien IIa*, 151 (1927).  
 (203) QUIGLEY J. P., BARCROFT J., ADAIR G. S. y GOODMAN E. N. — *Am. J. Physiol.* **119**, 763 (1937).  
 (204) QUITTNER F. — *Ann. Physik* (4), **85**, 745 (1928).  
 (205) RABINOVICH A. I. y KARGIN V. A. — *Z. Physik Chem. A* **143**, 21 (1929).  
 (205a) RASK O. S. y ECKLES N. E. — *Am. J. Hyg.* **33 A**, 86 (1941).  
 (206) REICHERT J. S. y HULL H. G. — *Ing. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11**, 311 (1939).  
 (207) ROBERTSON G. R. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **3**, 5 (1931).  
 (207a) ROLFE A. C. y ALCOCK G. P. — *J. Soc. Chem. Ind.* **56**, 294 (1937).  
 (210) ROSEBURY F. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **4**, 398 (1932).



- (211) ROSEBURY F. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **5**, 3 (1933).
- (212) ROSS, MITCHELL y JORSTEN. — *Paper Trade J.* **91**, 20, 43 (1930).
- (212a) SAECHTLING H. — *Papier Fabrik* **36**, 508 (1938).
- (213) SAECHTLING H., RICHTER H. y ROSENTHAL H. G. — *Z. Elektrochem.* **45**, 79 (1939).
- (213a) SAMUELSEN S. y HAUG K. — *Papierind. Forskningsinst. Meddelelse*, Oslo, 1932.
- (213b) SCHICKTANZ S. T. y ETIENNE A. D. — *Ind. Eng. Chem.* **29**, 157 (1937).
- (214) SCHILLER H. — *Ann. Physik* (4) **74**, 105 (1924).
- (215) SCHILLER H. — *Ann. Physik* (4) **83**, 137 (1927).
- (215a) SCHROEDER F. — *Monatsch. Textil Ind.*, **55**, 43 (1940).
- (216) SCHWABE K. — *Z. Elektrochem.* **41**, 681 (1935).
- (217) SCHWABE K. — *Z. Elektrochem.* **42**, 147 (1936).
- (218) SCHWABE K. — *Wochbl. Papierfabrik* **67**, 926 (1936).
- (219) SCHWABE K. — *Z. Elektrochem.* **43**, 152 (1937).
- (220) SCHWABE K. y HERDEY O. — *Zellstoff u. Papier* **19**, 530 (1939).
- (220a) SCHWABE K. — *Z. Elektrochem.* **46**, 404 (1940).
- (220b) SCHWABE K. y HERDEY O. — *Zellstoff u. Papier* **19**, 530 (1939).
- (221) SEEKLES L. — *Bioch. Z.* **288**, 402 (1926).
- (222) SENDROY J., SHEDLOVSKY T. y BELCHER D. — *J. Biol. Chem.* **115**, 529 (1936).
- (223) SENDROY J. — *Trans. Elektrochem. Soc. Preprint* **74-10**, 145 (1938).
- (224) SHEDLOVSKY L. — *C. Contraception* **2**, 147 (1937).
- (224b) SMITHBURN. — *J. Exp. Med.* **63**, 95 (1936).
- (224c) SMIRNOV A. A. — *J. Physiol. U.S.S.R.* **26**, 305 (1939).
- (225) SNYDER H. J. — *Am. Ink. Maker* **14**, 19 (1936).
- (226) SOKOLOV S. J. y PASSINSKY A. H. — *Z. Phys. Chem. A* **160**, 366 (1932).
- (228) STADIE W. C., O'BRIEN H. y LAUG E. P. — *L. Biol. Chem.* **91**, 243 (1931).
- (230) STEWART O. J. y CARRUTH W. L. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 581 (1937).
- (230a) SUCHTELEN, VAN H. — *Philips Technical Review* **5**, 54 (1940).
- (231) TENDELOO H. J. C. — *Proc. Ac. Sc. Amst.* **37**, 212 (1934).
- (232) THIESSE K., VERAIN M. y ZIEGLER A. — *Bull. Soc. Chim. Bol.* **18**, 203 (1936).
- (233) THOMPSON M. R. — *J. Res. Bur. Standards* **9**, 833 (1932).
- (234) THOMPSON M. R. — *J. Res. Bur. Standards* **24**, 423 (1940).
- (234a) THOMPSON M. K. — *Theoretical and Applied Electrochemistry* (1939). Mc Millan Co. (N. York).
- (235) URBAN F. y STEINER A. — *J. Phys. Chem.* **35**, 3058 (1931).
- (235a) VANOSSE R. — *An. Soc. Cientifica Arg.* **125**, 161 (1938).
- (235b) VANOSSE R. y BENGOLEA D. J. — *An. Soc. Cientifica Arg.* **129**, 49 (1940).
- (236) VARNEY P. L. — *Science* **82**, 396 (1935).
- (237) VAN DYKE H. B. y BENNETT R. D. — *J. Lab. Clin. Med.* **17**, 1268 (1932).
- (238) VICKERS A. E., SUGDEN J. A. y BELL A. A. — *J. Soc. Chem. Ind.* **51**, 545 y 570 (1932).
- (239) VOEGTLIN C., DE EDS F. y KAHLER H. — *Am. J. Physiol.* **90**, 546 (1929).
- (240) VOEGTLIN C., DE EDS F. y KAHLER H. — *U. S. Pub. Health Repts* **45**, 2223 (1930).
- (241) VOEGTLIN C., KAHLER A. y FITCH R. H. — *Science* **75**, 362 (1932).
- (242) VOEGTLIN C., KAHLER H. y FITCH R. H. — *Science* **77**, 567 (1933).
- (243) VOEGTLIN C., KAHLER H. y FITCH R. H. — *U. S. Inst. Health. Bull.* **164**, 15 (1935).
- (244) VOIGTMAN E. H. y ROWLAND B. W. — *Paper Trade J.* **95**, 36 (1932).
- (245) WALLACE E. L. — *J. Am. Leather Chem. Ass.* **30**, 370 (1935).
- (246) WALLACE E. L. — *J. Res. Bur. Standards* **15**, 5 (1925).
- (247) WATSON F. J. — *Chem. Eng. Mining Rev.* **20**, 59 (1927).
- (248) WEINRICH W. — *Rep. Assoc. Hawaiian Sugar Tech.*, 11 Ann. Meet. 184 (1932).
- (249) WHITNAH C. H. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **5**, 532 (1933).
- (250) WIEGAND W. B. — *Ind. Eng. Chem.* **29**, 953 (1937).
- (251) WILSON P. W., ORCUTT F. S. y PETERSON W. H. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **4**, 357 (1932).
- (251a) WYND F. L. — *Ann. Missouri Bot. Garden* **22**, 861 (1935).
- (252) WINGFIELD B. y ACREE S. F. — *J. Res. Bur. Standards* **19**, 163 (1937).



- (253) WINTER R. K. y MOYER N. V. — *Ind. Eng. Chem.* **25**, 461 (1933).
- (253a) VISHART G. M. — *Bioch. J.* **32**, 1075 (1938).
- (254) WOLFERS D. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* **17**, 1559 (1935).
- (256) YAGATI F. y FURUTANI N. — *Japan J. Gastroent.* **3**, 71 (1931).
- (259) YORSTON F. H. — *Pulp. Paper Mag. Can.* **31** y **374** (1931).
- (260) YOSHIMURA H. — *J. Biochem. Japan* **23**, 335 (1936).
- (261) YOSHIMURA H. — *J. Biochem. Japan* **23**, 91 (1936).
- (262) YOSHIMURA H. — *Bull. Chem. Soc. Japan* **12**, 359 (1937).
- (263) YOSHIMURA H. y FUMIGOTO T. — *J. Bioch. Japan* **25**, 493 (1937).
- (264) YODEN W. J. y DOBROSKY I. D. — *Contrib. from Boyce Thomp. Inst.* **3**, 347 (1931).
- (264a) YUI N. — *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)* **19**, 1353 (1940).
- (265) ZACHARIASEN W. H. — *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- (266) ZIRKLER J. — *Z. Phys. Chem. A* **155**, 75 (1931).
- (267) ZO BELL C. E. y RITTENBERG S. C. — *Science* **86**, 502 (1937).
- (268) ZOTOV G. V. — *J. App. Chem. U.S.S.R.* **13**, 1531 (1940).

## ARTIFICIOS UTILES PARA EL LABORATORIO

*Esta sección está destinada a presentar soluciones prácticas a pequeños problemas de laboratorio. Los lectores quedan invitados a colaborar en ella, describiendo las de su invención o transcribiendo aquéllas que hallen eficaces entre las dispersas en la bibliografía.*

### DIVERSAS APLICACIONES DE UNA PLANCHA DE GOMA (CÁMARA DE AUTO)

Un disco de goma de diámetro conveniente, al que con un sacabocados bien afilado se le hace un orificio central de tamaño adecuado, se presta admirablemente para adaptar los Büchner a los Kitasato (cf. F. W. HENLE, *Prácticas de Química Orgánica*. Ed. Labor, 1931, p. 51).

— Para acelerar la evaporación de soluciones, sobre todo acuosas, a baño maría, es conveniente inmergir los vasos en el agua hirviente. Resulta muy apropiado para su adaptación a los orificios del baño, una plancha de goma con una perforación central adecuada que ajuste en la parte alta del vaso; ella evita que éste se deslice dentro del baño e impide el escape de vapor del mismo.

— Cuando se realiza en tubos de ensayo reacciones con sustancias corrosivas y se hace necesario agitar fuertemente, conviene tapar el tubo con una plaquita de goma, que se sostiene con el dedo pulgar.

— Disponiendo de lámina de goma más delgada (cámaras de pelota para foot-ball), puede aplicársela para una operación de ordinario engorrosa como es el escurrido sobre Büchner de precipitados no cristalinos, pastosos, que al agrietarse restan eficacia a la succión. Se coloca la lámina sobre el Büchner y se la ata al mismo con varias vueltas de una banda de goma en forma de obtener un cierre hermético. Al aplicar la aspiración de una trompa de agua, la menor grieta hace que la goma se ajuste sobre el precipitado oprimiéndolo y manteniendo el vacío. Se obtiene así, prolongando la aspiración suficiente tiempo, un producto que contiene muy poco líquido madre, sin exigir la operación ninguna atención de parte del operador. [GORTNER, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1967 (1914)].

M. F. B.



EL TERCER  
PRINCIPIO DE LA  
TERMODINAMICA

Y los llamados  
valores absolutos  
de la entropía.

T. ISNARDI

Ecuaciones de Maxwell  
Ondas Electromagnéticas

dos capítulos del  
CURSO ESPECIAL DE FISICA  
del

Prof. ISNARDI

Acaba de Aparecer  
GUIA DE TRABAJOS  
PRACTICOS DE  
QUIMICA ORGANICA

ANGELA C. DE DEGIORGI

Procesos  
Electrolíticos  
Mediante Electrodo  
Gotero de Mercurio

R. VANOSSI

GUIA DE TRABAJOS  
PRACTICOS  
DE  
MINERALOGIA

2ª Edición

E. MORTOLA

CONSTRUCCION  
DE APARATOS  
DE VIDRIO

G. H. KLOBASSA

EN VENTA EN EL C. E. D. G.

---

---

Próximo a aparecer

---

---

# CURSO ESPECIAL DE FISICA

T. ISNARDI



NUEVA EDICION CORREGIDA

---

---

## *A los Estudiantes:*

LA BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES TIENE UN SERVICIO DE FOTOCOPIAS MEDIANTE EL CUAL PUEDEN OBTENERSE REPRODUCCIONES DE PAGINAS DE LIBROS O REVISTAS.

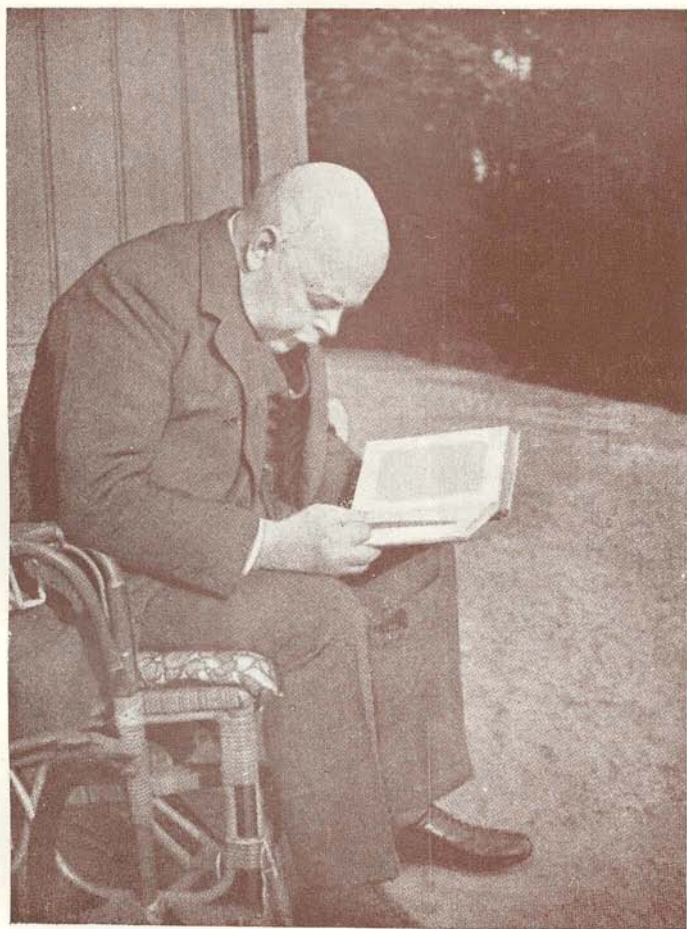
### TARIFA

#### ALUMNOS

TAMAÑO 21 CM. X 15 CM.	c/u. \$ 0.23
TAMAÑO 30 CM. X 21 CM.	c/u. \$ 0.45

PUBLICO EN GENERAL, TARIFA DOBLE





Walter Nimitz